



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS**

**MARIA HORTÊNCIA RODRIGUES LIMA**

**AVALIAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DOS RESERVATÓRIOS  
JACARECICA I E MACELA SITUADOS NA BACIA  
HIDROGRÁFICA DO RIO SERGIPE, NORDESTE, BRASIL**

**SÃO CRISTÓVÃO-SE**

**2020**

**MARIA HORTÊNCIA RODRIGUES LIMA**

**AVALIAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DOS RESERVATÓRIOS  
JACARECICA I E MACELA SITUADOS NA BACIA HIDROGRÁFICA  
DO RIO SERGIPE, NORDESTE, BRASIL**

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Recursos  
Hídricos como um dos requisitos para obtenção do  
título de Mestre em Recursos Hídricos.

**Orientador: Prof. Dr. José do Patrocínio Hora Alves**

**Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Adnivia Santos Costa Monteiro**

**SÃO CRISTÓVÃO-SE**

**2020**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

L732a Lima, Maria Hortência Rodrigues  
Avaliação hidrogeoquímica dos reservatórios Jacarecica I e Macela situados na bacia hidrográfica do rio Sergipe, Nordeste Brasil / Maria Hortência Rodrigues Lima ; orientador José do Patrocínio Hora Alves. - São Cristóvão, SE, 2020.  
77 f. :il.

Dissertação (mestrado em Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Recursos hídricos – Administração. 2. Água – Análise. 3. Reservatórios - Sergipe. 4. Bacias hidrográficas – Sergipe. 5. Sergipe, Rio (SE). I. Alves, José do Patrocínio Hora, orient. II. Título.

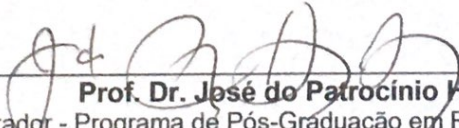
CDU 556.18(813.7)

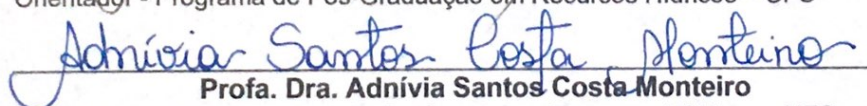
MARIA HORTÊNCIA RODRIGUES LIMA

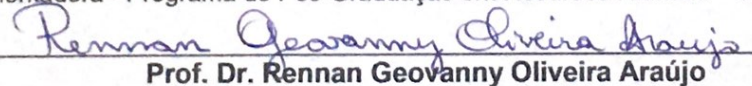
**AVALIAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DOS RESERVATÓRIOS  
JACARECICA I E MACELA SITUADOS NA BACIA  
HIDROGRÁFICA DO RIO SERGIPE, NORDESTE, BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Recursos  
Hídricos como um dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em  
Recursos Hídricos

Aprovada em: 18 de fevereiro de 2020

  
**Prof. Dr. José do Patrocínio Hora Alves**  
Orientador - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos – UFS

  
**Profa. Dra. Adnivia Santos Costa Monteiro**  
Coorientadora - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos – UFS

  
**Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araújo**  
Instituto de Química - UFBA

  
**Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia**  
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos - UFS

**SÃO CRISTÓVÃO-SE**

**2020**

“Um homem inteligente pode  
transformar-se em um João-bobo,  
quando não sabe valer-se de seus  
recursos naturais”

William Shakespeare

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus primeiramente, por tudo que tem me proporcionado e por ter me sustentado até aqui.

A minha família que sempre me apoiou e nunca me deixaram desistir nos momentos difíceis.

Ao meu orientador José do Patrocínio Hora Alves e a minha coorientadora Adnivia Santos Costa Monteiro, por ter me acolhido, por todo apoio, dedicação, pela paciência, comprometimento, incentivo e suporte para realização desse trabalho.

Aos Amigos Karina Ribeiro da Silva e Igor Vieira Leite por todo apoio na elaboração desse trabalho.

A Igor Santos Silva por toda ajuda para entender e usar o aplicativo PHREEQC.

Ao CNPq: Esse trabalho é parte do projeto “Hidrogeoquímica dos processos que controlam a salinização dos reservatórios de Sergipe”, aprovado na Chamada Universal 2018, e conta com financiamento do CNPq.

Esse trabalho utilizou os dados gerados no Projeto “Monitoramento de Mananciais Superficiais e Reservatórios do Estado de Sergipe”. Por isso apresentamos nossos agradecimentos à Superintendência Especial de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SERHMA) e ao Instituto Tecnológico e de Pesquisas de Sergipe (ITPS)

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE) pela bolsa concedida.

## RESUMO

Nesse trabalho foram estudados os processos hidrogeoquímicos envolvidos nas características químicas das águas dos reservatórios Jacarecica I e Macela, situação na bacia hidrográfica do rio Sergipe. Para cada reservatório foram coletadas amostras de água de superfície, em oito campanhas realizadas no intervalo temporal de 2013 a 2018, contemplando os períodos seco e chuvoso. Em cada amostra foram determinados os seguintes parâmetros: pH, temperatura, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, sulfato e bicarbonato. A abundância iônica nos dois reservatórios seguiu a seguinte ordem,  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$  e  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ , cujas águas foram classificadas pelo diagrama de Piper, como predominantemente sódicas e cloretadas. No diagrama de Gibbs as amostras dos reservatórios Jacarecica I e Macela ocuparam a região do domínio do intemperismo, indicando que a interação água – rocha é o principal mecanismo que controla a geoquímica dos constituintes iônicos dissolvidos. Com base nas razões iônicas foi possível inferir que os principais processos hidrogeoquímicos que controlam as características químicas da água foram a dissolução dos minerais halita, calcita e K-feldspato, para o reservatório Jacarecica I e para o reservatório Macela, a dissolução da halita, dolomita, K-feldspato, com uma contribuição significativa do processo de troca iônica direta. Os resultados da modelagem geoquímica inversa, determinados usando o PHREEQC, validaram os processos hidrogeoquímicos deduzidos para os dois reservatórios, a partir das razões iônicas. Pela modelagem foi possível também identificar que as principais diferenças hidrogeoquímicas entre os reservatórios, estão associadas à contribuição significativa da biotita, para as concentrações do magnésio na água do Jacarecica I e ao processo de troca iônica direta para as concentrações de cálcio e sódio na água do reservatório Macela. Existem evidências que nos dois reservatórios, já ocorrem impactos antropogênicos relacionados às atividades de agricultura irrigada, demandando um melhor manejo dessas áreas para minimizar o problema de salinização das águas.

**Palavras-chave:** Razões iônicas. Modelagem. PHREEQC.

## ABSTRACT

In this work, we studied the hydrogeochemical processes involved in the water chemical characteristics of the Jacarecica I and Macela reservoirs, situated in the Sergipe River hydrographic basin. Surface water samples were collected for each reservoir, in eight campaigns between 2013 to 2018, covering dry and rainy seasons. In each sample, the following parameters were determined: pH, temperature, electrical conductivity, total dissolved solids, sodium, potassium, calcium, magnesium, chloride, sulfate, and bicarbonate. The ionic abundance in the two reservoirs followed the following order:  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$  and  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ , whose waters were classified by Piper's diagram, as predominantly sodium and chlorinated. In Gibbs diagram, the Jacarecica I and Marcela reservoir samples occupied the region of the weathering domain, indicating that the water-rock interaction is the main mechanism that controls the geochemistry of the dissolved ionic constituents. Based on the ionic reasons, it was possible to infer that the main hydrogeochemical processes that control the water chemical characteristics were the dissolution of the minerals halite, calcite and K-feldspar, for the Jacarecica I reservoir and for the Macela reservoir, the dissolution of halite, dolomite, K-feldspar, with a significant contribution from the direct ion exchange process. The results of the inverse geochemical modeling, determined using PHREEQC, validated the hydrogeochemical processes deduced for the two reservoirs, based on the ionic ratios. Through modeling, it was also possible to identify that the main hydrogeochemical differences between the reservoirs are associated with the significant contribution of biotite, to the concentrations of magnesium in the water of Jacarecica I and the process of direct ion exchange for the concentrations of calcium and sodium in the water of the Macela reservoir. There is evidence that in both reservoirs, there are already anthropogenic impacts related to irrigated agriculture activities, requiring better management of these areas to minimize the problem of water salinization.

**Keywords:** Ionic reasons. Modeling. PHREEQC.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização dos dois reservatórios na bacia hidrográfica do rio Sergipe..	32
Figura 2 - Variação anual do volume do reservatório Macela entre os anos de 2013 e 2018 .....	34
Figura 3 - Histograma mensal de precipitação e temperatura da região de Itabaiana Sergipe, média do período de .1988 a 2018 .....	36
Figura 4 - Solos da bacia hidrográfica de Sergipe e na região dos reservatórios .....	37
Figura 5 - Geologia da bacia hidrográfica do rio Sergipe e na região dos reservatórios.....	38
Figura 6 - Ilustração do diagrama de Piper .....	42
Figura 7 - Amostras de água dos reservatórios Jacarecica I e Macela plotadas no diagrama de Gibbs .....	48
Figura 8 - Diagrama de Piper para as amostras de águas dos reservatórios Jacarecica I (JAC1) e Macela (MAC) .....	49
Figura 9- Relação entre o $(Na^{+} + K^{+})$ com cátions total para amostras dos reservatórios Macela e Jacarecica I.....	50
Figura 10 - Relação entre o $Na^{+}$ e o $Cl^{-}$ para amostras dos reservatórios Macela e Jacarecia I.....	51
Figura 11-Relação entre $Na/Cl$ e o $Cl$ para amostras dos reservatórios Macela e Jacarecical .....	52
Figura 12 - Relação entre $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ e $(HCO_3^{-} + SO_4^{2-})$ para amostras dos reservatórios Macela e Jacarecia I.....	54
Figura 13 - Relação entre o $SO_4^{2-}$ e o $Ca^{2+}$ para amostras dos reservatórios Jacarecica I e Macela.....	56
Figura 14–Relação entre o $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ com os cátions total para amostras dos reservatórios Macela e Jacarecica I .....	57
Figura 15- Relação do $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^{-} + SO_4^{2-})$ com o $(Na^{+}-Cl^{-})$ para as amostras de água do reservatório Macela .....	58
Figura 16 - Relação do $(Ca + Mg) - (HCO_3 + SO_4)$ com o $(Na-Cl)$ para as amostras de água do reservatório Jacarecica I .....	58
Figura 17 - Relação do $HCO_3^{-}$ com os cátions total para as amostras dos reservatórios Macela e Jacarecica I .....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Metodologia analítica usada na análise das amostras .....	40
Tabela 2 - Erro analítico em porcentagem para as oito campanhas de modelagem para os reservatórios estudados .....	41
Tabela 3 - Modelagens simuladas para os reservatórios Jacarecica I e Macela.....	44
Tabela 4 - Fases minerais e reações usadas na modelagem inversa.....	45
Tabela 5 - Características químicas das águas dos reservatórios Macela e Jacarecica I nos períodos seco (se) e chuvoso (ch) de 2013 a 2018.....	46
Tabela 6 - Índices de saturação calculados para os principais minerais para águas superficiais do reservatório Jacarecica I .....	62
Tabela 7 - Resultados da modelagem geoquímica inversa, para as águas do reservatório Jacarecica I, usando o PHREEQC* .....	64
Tabela 8 - Índices de saturação calculados para os principais minerais para águas superficiais do reservatório Macela .....	65
Tabela 9 - Resultados da modelagem geoquímica inversa, para as águas do reservatório Macela, usando o PHREEQC* .....	67

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>13</b>
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>14</b>
3.1	PROCESSOS QUE CONTROLAM A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS NATURAIS .....	14
3.1.1	Intemperismo .....	17
3.1.2	Precipitação .....	20
3.1.3	Evaporação.....	22
3.2	ANÁLISE HIDROGEOQUÍMICA .....	23
3.2.1	Razões iônicas.....	23
3.2.2	Uso do programa computacional PHREEQC.....	25
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	31
4.1.1	Reservatório Jacarecica I .....	32
4.1.2	Reservatório Macela .....	33
4.1.3	Características climáticas e vegetação .....	35
4.1.4	Solo e geologia.....	36
4.2	AMOSTRAGEM E ANÁLISES QUÍMICAS .....	39
4.3	DIAGRAMA DE GIBBS.....	41
4.4	DIAGRAMA DE PIPER .....	41
4.5	MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICOS USANDO O PHREEQC .....	43
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>46</b>
5.1	CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS .....	46
5.2	RAZÕES IÔNICAS.....	49
5.3	MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA .....	60
5.3.1	Modelagem inversa para o reservatório Jacarecica I.....	61
5.3.2	Modelagem inversa para o reservatório Macela .....	65
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial trouxe como consequência o aumento da demanda por água doce para diversas atividades, tais como, abastecimento humano, industrial e agricultura irrigada, demonstrando quão dependente é a relação do homem com a disponibilidade de água doce em quantidade e qualidade (ESTEVES, 2011).

Desta maneira, cerca de duzentas bacias hidrográficas, espalhadas pelo mundo, que abrigam mais de 2,67 bilhões de habitantes estão enfrentando uma séria escassez hídrica, a qual se deve a impactos, que são ameaças crescentes, causados por fatores como: escoamento agroquímico, barragens mal planejadas, poluição industrial e doméstica (MATTHEWS, 2015). Drever (1997) salienta que, em geral, mudanças significativas no sistema natural são esperadas quando, o fluxo antropogênico de uma substância é comparável em magnitude ao fluxo natural.

Todos esses impactos afetam diretamente na mudança do clima, uma das consequências é promover o aumento da temperatura que provoca eventos extremos como secas e enchentes, e eleva as taxas de evaporação colaborando para uma significativa instabilidade das chuvas no tempo e no espaço. As questões referentes à instabilidade na distribuição da água no planeta têm levado a humanidade a construir barragens para intervir em cursos d'água visando minimizar os efeitos da sazonalidade e irregularidade hídrica. A implantação de reservatórios tem sido ao longo do tempo, uma ferramenta recorrente em regiões que possuem uma expressiva variação temporal e espacial da precipitação (XAVIER *et al.*, 2014)

No Nordeste brasileiro existe uma grande irregularidade na distribuição das chuvas, é a região mais carente de recursos hídricos superficiais do Brasil, em razão disso, possui uma maior responsabilidade em gerir seus recursos que são limitados, demandando a implementação de muitos reservatórios. Contudo, um dos principais problemas para a gestão de recursos hídricos é a qualidade da água desses reservatórios. Para Talabi *et al.* (2013) o conhecimento dos sais dissolvidos nos corpos de água é um pré-requisito para tomar qualquer decisão sobre seu uso proposto ou potencial para quaisquer fins industriais, irrigacionais ou domésticos.

A água possui uma expressiva capacidade de dissolução de minerais, que contribuem para as suas características naturais e que sofrem influências da geologia, pedologia, morfologia, vegetação, clima, atividades antrópogênicas e hidrologia (LIBÂNIO, 2010). Mohamed (2015) relata que existe uma variedade de processos que controlam as características e variedades geoquímicas da água do rio. Esses processos incluem o tipo de chuva, grau de evaporação, intemperismo do leito de rocha, mineralogia de rocha, relevo, temperatura, vegetação e absorção biológica.

A fim de encontrar soluções para o problema da qualidade da água nos corpos hídricos, todos os fatores devem ser investigados e com isso, os estudos geoquímicos das águas fornecem uma melhor compreensão sobre as mudanças na qualidade da água (PICHIAH, 2013). O principal objetivo da hidrogeoquímica é compreender a origem e evolução química dos constituintes iônicos presentes na água, em decorrência dos processos (dissolução, precipitação e troca iônica) e mecanismos (evaporação, precipitação e intemperismo) que ocorrem durante o fluxo da água (CARNEIRO, 2013).

Neste trabalho foram estudados os processos hidrogeoquímicos envolvidos nas características química das águas dos reservatórios Jacarecica I e Macela, situação na bacia hidrográfica do rio Sergipe. Para isso foram utilizadas as razões iônicas e a modelagem geoquímica inversa usando o programa computacional PHREEQC.

## 2 OBJETIVO GERAL

Avaliar os processos hidrogeoquímicos que controlam a composição química da água dos reservatórios Jacarecica I e Macela, situados na bacia hidrográfica do rio Sergipe.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar os mecanismos que controlam a química da água dos reservatórios através do diagrama de Gibbs;
- Classificar as águas dos reservatórios quanto a predominância de cátions e ânions utilizando o Diagrama de Piper;
- Identificar com base nas razões iônicas, os principais processos hidrogeoquímicos associados à qualidade da água dos reservatórios;
- Estabelecer a modelagem geoquímica inversa usando o software PHREEQC, visando melhor compreender os processos hidrogeoquímicos que controlam a qualidade da água dos reservatórios;
- Calcular os índices de saturação usando o PHREEQC, para identificar o comportamento das fases minerais dissolvidas e precipitadas

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 PROCESSOS QUE CONTROLAM A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS NATURAIS

A água é o solvente mais abundante, sendo capaz de incorporar grandes quantidades de substâncias ao entrar em contato com compostos orgânicos e inorgânicos dos solos e rochas nos quais circula. Por ser quimicamente ativa, tem grande facilidade de dissolver e reagir com diferentes substâncias orgânicas ou inorgânicas (SZIKSZAY, 1993). Desta maneira as características químicas da água se processam por dissolução e vários fatores podem influenciar na sua composição iônica, como: características geológicas, biológicas, climáticas e algumas influências antrópogênicas.

Fenzl (1986) descreve que a dissolução e precipitação são os dois tipos de reações mais importantes para as características químicas das águas naturais. Descreve que baixas concentrações de sais nas rochas podem indicar altas concentrações nas águas, fenômeno que é comum para águas armazenadas nas argilas, que devido ao prolongado tempo de contato e ao baixo fluxo, a água pode se aproximar do equilíbrio químico com o sedimento.

As mudanças nas características químicas das águas naturais são resultantes de dois tipos de reações hidroquímicas: a dissolução da superfície das rochas e a precipitação de substâncias dissolvidas nas águas, ambas proveniente do intemperismo químico das rochas. Desta forma, os minerais mais importantes, em contato com as águas naturais durante esses processos são: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), halita ( $\text{NaCl}$ ), sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) e a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Portanto, os íons mais importantes encontrados nas águas são: cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) (FENZL, 1986).

O íon de cálcio é um dos principais constituintes das águas, pois os elementos químicos que o contém possuem elevada solubilidade e fácil precipitação (CRUZ, 2016). Os minerais que contém  $\text{Ca}^{2+}$  são geralmente mais solúveis. As

principais fontes naturais de  $\text{Ca}^{2+}$  em águas são: o plagioclásio proveniente de rochas ígneas, e os minerais derivados de rochas calcárias, que são a calcita que é um carbonato de cálcio, na dolomita que é um carbonato cálcio e magnésio e na gipsita que é um sulfato de cálcio (FENZL, 1986; ALBAREDE, 2011).

O íon de magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) é mais solúvel e mais fácil de precipitar que o cálcio, e é originado das rochas ígneas e metamórficas, da biotita que é uma mica escura e das rochas carbonatadas. Em carbonatos ígneos e sedimentares o magnésio pode substituir o cálcio (ALBAREDE, 2011). Fenzl (1986) explica que em águas naturais doces as concentrações de magnésio são inferiores a  $40 \text{ mg L}^{-1}$  e que concentrações elevadas ( $> 40 \text{ mg L}^{-1}$ ) estão relacionadas a uma salinidade maior da água.

O íon sódio ( $\text{Na}^{2+}$ ) é comum na maioria das águas por possuir uma alta solubilidade dos sais de sódio e a difícil precipitação de grande parte de seus compostos químicos em solução. Nas argilas que possuem uma alta capacidade de troca catiônica, o íon de sódio é retido por absorção na superfície desses minerais. O sódio é abundante em solos com presença de feldspatos plagioclásio e na halita que é o principal mineral de sódio e de elevada solubilidade (SANTIAGO, 2010; ALBAREDE, 2011; FENZL, 1986)

Os minerais de potássio ( $\text{K}^{+}$ ) possuem baixa solubilidade, o que faz com que as suas concentrações em água naturais sejam menores do que as concentrações de sódio. O que também pode ser explicado por sua considerável participação no processo de troca iônica, por possui uma fácil adsorção em argilas. Os principais repositores de potássio em rochas ígneas são as micas e em feldspato (CRUZ, 2016; ALBAREDE, 2011; FENZL, 1986).

O íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) é bastante solúvel e comumente estável. Têm origem ligada a ambientes ácidos e oxidantes, geralmente proveniente do intemperismo de minerais como gipsita e anidrita, também pode estar presente nas águas das chuvas em lugares com ar poluído (ALBAREDE, 2011; FENZL, 1986).

O íon bicarbonato ( $\text{HCO}_3^{-}$ ) origina-se da reação entre a água e o gás carbônico presente no solo oriundo da decomposição da matéria orgânica e decomposição das plantas (SANTIAGO, 2010). Está associado à hidrólise de



silicatos na presença de  $\text{CO}_2$  e pode precipitar na forma de bicarbonato de cálcio (CRUZ, 2016).

O íon de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) está presente nas rochas magmáticas e carbonáticas, porém em concentrações menores ele é muito solúvel e bastante estável em solução. Nessas rochas o cloreto está presente como cloreto de sódio ou em solução de íons de cloreto e sódio (CRUZ, 2016). Fenzel (1986) explica que aproximadamente 75% do cloro encontram-se nos oceanos sob a forma de cloreto e que somente uma parte é derivada do intemperismo de rochas.

Para Gibbs (1970), na maioria das águas, existem três tipos de composição principal. O primeiro tipo tem composição dominada por íons de sódio e cloreto que é uma indicação que a água é controlada pelo sal marinho no ar, um segundo tipo, tem composição dominada por cálcio e bicarbonato com contribuição significativa de potássio e sílica que indica que água é controlada por componentes minerais lixiviados das rochas e por fim um terceiro tipo de água, que é controlada por sódio e cloreto, porém, com alto teor de sólidos totais dissolvidos, que resultando do efeito da evaporação que aumenta a salinidade e precipitação de carbonato de cálcio da solução aumentando a proporção relativa de sódio e cálcio da água. De acordo com Mohamed *et al.* (2015) a principal composição iônica da água da superfície pode revelar o tipo de intemperismo e uma variedade de outros tipos naturais e processos antropogênicos em escala hidrológica de toda a bacia.

Drever (1997) explica que grandes mudanças na composição química da água da chuva acontecem quando a mesma entra em contato com a superfície da terra, a água, mesmo antes de entrar em contato com o solo, pode captar solutos das plantas e uma boa parte da sua acidez pode ser neutralizada. À proporção que a água entra em contato com o solo, adquire solutos de dissolução total ou parcial de minerais. Quando não há chuva, a evapotranspiração remove a água pura do solo e concentra os solutos trazidos pela chuva ou pela dissolução dos minerais, eles acumulam-se e podem até precipitar em fase sólida. À medida que a água passa pelo solo e vai para o sistema de águas subterrâneas, diminui as concentrações de matéria orgânica e elementos que estão na forma de complexos orgânicos, como ferro e alumínio e aumentam as concentrações dos íons principais,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , resultado da reação entre a água e a rocha.

Esteves (2011) destaca que existem diferenças entre os valores de salinidade nos corpos d'água e, os fatores que mais afetam a qualidade da água são grau de intemperismo e composição das rochas e solos em contato com a água, a influência da água subterrânea, a precipitação, a influência marinha por lençol freático ou aerossol marinho e a relação entre a evaporação e precipitação.

Gibbs (1970) em seu trabalho, afirmou que os principais mecanismos naturais que controlam a química da água no mundo são intemperismo, precipitação atmosférica e evaporação.

### 3.1.1 Intemperismo

A interação entre a água da chuva ou neve derretida em contato com as rochas da superfície é que resulta na química da água da maioria das águas superficiais e subterrâneas. Para Drever (1997), em curto prazo, ocorrem mudanças na composição química da água, devido a eventos de precipitação, evaporação e ciclo de crescimento de plantas.

Em conformidade com Drever (1997), a química das águas superficiais e subterrâneas pode estar relacionada ao intemperismo mineral, que é a dissolução de minerais presentes nas rochas de leito. Altas concentrações de sódio ( $\text{Na}^+$ ) e cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) na solução podem estar relacionadas à dissolução de halita ( $\text{NaCl}$ ). Bem como uma alta concentração de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) pode estar relacionado a dissolução do gesso ( $\text{Ca} [\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) ou deriva da oxidação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e reação com calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

Albarede (2011) explica que o intemperismo químico pode ser considerado um conjunto de reações de dissolução, os feldspatos e micas formados por rochas ígneas e metamórficas são considerados silicatos de alta temperatura, mas são considerados metaestáveis em baixas temperaturas, enquanto que os íons mais solúveis (sódio, potássio, cálcio e magnésio) são levados pela água de escoamento e pelos rios.

Águas que drenam rochas metamórficas e ígneas são relativamente diluídas e tem o bicarbonato como seu principal ânion. Rochas finas e vítreas produzem águas mais concentradas do que as rochas de granulação grossa. Águas em contato com rochas ígneas, a contribuição dos solutos da atmosfera pode se equiparar a contribuição do intemperismo das rochas. Águas que drenam calcário e dolomita, por muitas vezes, possuem magnésio, cálcio e bicarbonato como os únicos solutos significativos mesmo que o sulfato esteja comumente presente na oxidação da pirita ou no gesso associado.

Em climas áridos, as águas salinas são bastante comuns. Concentrações de sulfato muito dissolvidas podem ser consequência do intemperismo de minerais de sulfeto em zonas de minério e em algumas rochas ígneas (DREVER, 1997). Fenzl (1986) explica que o cálcio liberado através do intemperismo das rochas ígneas distribui-se da seguinte maneira, rochas argilosas ( $22.500 \text{ mg kg}^{-1}$ ), resistatos ( $22.400 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e carbonatos ( $272.000 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Os minerais presentes nas rochas comportam-se de maneira diferentes frente ao intemperismo, isso porque a sua ação vai depender da natureza dos minerais, textura, estrutura, cobertura e condições climáticas das rochas. Desta maneira, tem-se o quartzo como um dos minerais mais resistentes do que o K-feldspato, biotita e plagioclásio (TEIXEIRA *et al.*, 2000).

O intemperismo químico geralmente atinge os feldspatos e micas, comumente presentes em rochas cristalinas, através das reações de hidrólise, dissolução, precipitação e oxidação-redução produzindo íons solúveis como cátions e ânions maiores (FENZL, 1986). Os fatores que mais afetam o intemperismo é o clima, a temperatura e a precipitação, eles determinam a velocidade e o tipo de intemperismo podendo acelerar ou retardar as reações (TEIXEIRA *et al.*, 2000).

Em uma visão global a hidrogeoquímica de águas superficiais é um assunto muito abordado na literatura, muitos estudos referem-se à relação água-rocha como um dos principais fatores que contribuem para a química da água.

Santiago (2010) analisou a água de sete poços localizados em Caucaia no estado do Ceará para avaliar os processos de dissolução e precipitação que influenciam na qualidade da água desses poços e a origem da salinização. Ele concluiu que águas saturadas de goetita, hematita e hidróxido de ferro ocorreram em

dois poços; calcita, dolomita e aragonita em 3 poços e hematita em 2 poços. No período seco e chuvoso, ocorreram dissoluções de anortita e K-feldspato, precipitação de K-mica e albita.

Merchán *et al.* (2014), estudaram a hidrogeoquímica associada a análises estatísticas e modelagem geoquímica, para identificar os principais processos geoquímicos relacionados à salinização das águas de uma pequena bacia de irrigação, bacia de Lerma em Zaragoza na Espanha. Para isso realizou-se análises com amostras de água irrigada e não irrigada em águas superficiais de nascente e subterrânea, incluindo amostras de solo, no período de 2011 e 2012 e concluíram que o enriquecimento em salinidade é um processo natural e está relacionado à dissolução de minerais solúveis, como a halita, presente na geologia da área estudada.

Cruz (2016) visando compreender os processos hidrogeoquímicos responsáveis pela mineralização das águas subterrâneas do Parque Salutares no município de Paraíba do Sul, região Centro-Sul do Rio de Janeiro e para isso, analisou durante 10 meses, três poços, o rio Paraíba do Sul e uma nascente a montante do parque. Por meio do DRX foram feitas análises mineralógicas e comparadas com a modelagem feita com o PHREEQC, verificou-se que as concentrações dos íons dissolvidos teriam origem principal a partir do intemperismo de minerais como micas, feldspato, piroxênio e plagioclásio.

Guo *et al.*, (2017) investigaram um segmento curto de um rio próximo a Wenquanzhen, no leste da bacia de Sichuan, Sudoeste da China, por meio de isotopos, razões iônicas e programas computacionais concluíram que a salidade da água foi originária do intemperismo, ou seja, da dissolução de minerais, incluindo halita, gipsita, calcita e dolomita.

As águas superficiais e profundas do lago Yercaud, Tamil Nadu, sul da Índia, foram estudadas por Gopal *et al.*, (2018) para entender a geoquímica das águas do lago e também para determinar sua utilidade para fins agrícolas. Um total de 50 amostras de águas superficiais e profundas foram coletadas, os íons principais e os metais pesados foram medidos. Com isso os dados geoquímicos revelam que a química da água é influenciada principalmente pelo intemperismo do leito de rocha.

Tsering *et al.* (2019) avaliaram a química dos íons principais do rio Teesta em Sikkim Himalaya, Índia, e concluíram que o intemperismo das rochas (carbonato-silicato) é o mecanismo predominante que controla a principal química dos íons do rio Teesta, seguida pela dissolução dos evaporitos.

Bastia e Equeenuddin (2019) ao estudarem as fontes de íons principais (cálcio, sódio, potássio, magnésio, cloreto, sulfato e bicarbonato) e sua variabilidade espaço-temporal, taxas de intemperismo químico e consumo associado de CO<sub>2</sub> na bacia do rio Mahanadi, uma das maiores bacias hidrográficas da Índia, revelaram que os íons presentes nas águas da bacia são controlados por Ca<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. O total de sólidos dissolvidos (215 mg L<sup>-1</sup> em monções e 270 mg L<sup>-1</sup> na pré-monção) e a concentração total de cátions (2367 µEq na monção e 3214 µEq na pré-monção) na bacia são relativamente maiores que a média global. As cargas dissolvidas na bacia são controladas predominantemente pelo intemperismo das rochas, especialmente pelo intemperismo químico de silicatos e carbonatos.

Eyankware *et al.* (2020) avaliaram a qualidade das águas subterrâneas para irrigação em Warri e arredores usando o método de análise padrão da *American Public Health Association* (APHA) e o gráfico de gibbs. Os resultados mostraram que diferentes constituintes influenciam na qualidade da água para irrigação. Verificou-se que Na% e Ec estavam ligeiramente acima dos valores padrão em alguns locais, enquanto todos os outros constituintes satisfizeram o valor padrão para irrigação, enquanto no gráfico de Gibbs, revelou que a química das águas subterrâneas é controlada predominantemente pelos processos de intemperismo das rochas.

### 3.1.2 Precipitação

Drever (1997) explica que na atmosfera a evaporação das águas dos oceanos e das águas doces superficiais, essa em menor escala, são conduzidas formando nuvens que é gerada por resfriamento da umidade, ocasionando a condensação do vapor de água, quando as gotas de água pesarem nas nuvens ocorrerá a precipitação.

Szikszay (1993) classifica a precipitação como deposição seca (aerossol marinho e vegetação) e a deposição da água da chuva que pode ter a composição química parecida com a da água do mar em regiões litorâneas e lixiviar produtos de solos e rochas. Próximo à costa, as pequenas gotas da água do mar, que formam o aerossol marinho, quando sofrem evaporação rápida deixam na atmosfera pequenas partículas do sal, que depois são arrastados pela chuva. Por isso a água da chuva próxima a costa, apresenta íons com o sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), em concentrações proporcionais às encontradas na água do mar.

Confirmado por Drever (1997), que descreve que a água da chuva contém uma variedade de substâncias dissolvidas. Próximo à costa o aerossol marinho, que é formado a partir de pequenas gotas de água do mar, quando sofre evaporação rápida deixa na atmosfera pequenas partículas do sal, que posteriormente são arrastadas pelas chuvas.

Szikszay (1993) explica de maneira objetiva que para a precipitação no período de seca é interessante considerar o aerossol marinho como um dos processos principais e no período de chuva a lixiviação dos solos e rochas. Em alguns casos a precipitação tem uma maior contribuição para as características químicas da água do que a geologia da região. Albaredo (2011) descreve que a contribuição do aerossol marinho para águas pluviais diminui com o aumento da distancia em relação à linha da costa. Fica evidente com a diminuição do teor de íons de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ .

Muitos estudos classificam a precipitação como o principal processo responsável pelas características químicas da água, é o caso dos pesquisadores Tabeli *et al.* (2013) que realizaram coletas de 40 amostras de águas superficiais, no estado de Ekiti, Sudoeste da Nigéria, para determinar as características físico-químicas, seus controles hidrogeoquímicos e se a água é adequada para uso doméstico e para irrigação. Com o diagrama de Gibbs concluiu que a precipitação foi o principal fator controlador da química das águas superficiais na área estudada.

No Brasil, Marques *et al.* (2017) fizeram um estudo, considerando a sazonalidade, sobre o controle hidrogeoquímico e a origem da carga dissolvida das águas da bacia do rio São João no Estado do Rio de Janeiro. Fizeram um ano de campanha com o objetivo de relatar o comportamento dos íons maiores e metais

traços, fornecendo informações sobre as suas principais fontes e controle geoquímico nos três principais compartimentos fluviais da bacia de drenagem e chegaram a uma conclusão de que a precipitação é a responsável pela variação dos constituintes químicos da água.

Resultado semelhante foi encontrado por Silva *et al.* (2017), eles fizeram uma avaliação da qualidade da água do reservatório Poção da Ribeira e estudaram a dominância iônica e suas características para uso na irrigação. Para isso, foram realizadas três campanhas nos anos de 2013, 2014 e 2015, o estudo mostrou a influência das precipitações na composição química das águas.

### 3.1.3 Evaporação

A evaporação é um processo importante para o ciclo hidrológico e o efeito da evaporação é retirar água pura da solução, com isso as concentrações dos demais componentes dissolvidos na água tendem a aumentar. Em climas áridos, o acúmulo de componentes por meio da evaporação é o principal processo de controle das características químicas da água. Com a evaporação ocorrerá um maior acúmulo do íon em maior concentração relativa e uma diminuição do íon com menor concentração relativa na solução (DREVER, 1997).

A idéia básica de uma divisão química é que dos dois íons envolvidos na precipitação de sal durante a evaporação, um se acumula na solução, enquanto a concentração do outro diminui. Um dos primeiros passos para interpretação da geoquímica das águas é a salinização que é o um dos fenômenos mais impactante para os corpos d'água.

Para isso, o modelo Hardie-Eugster interpreta a química das águas, por meio da evaporação, em termos de uma sucessão de divisões químicas, O modelo Hardie-Eugster baseia-se no pressuposto de que a água diluída que entra em uma região árida sofre evaporação contínua até se tornar uma salmoura concentrada.

Drever (1997) destaca que o mais importante do modelo de Hardie-Eugster é que as salmouras devem ser quimicamente simples, contendo relativamente poucos

íons como espécies principais, e que a composição da salmoura final é determinada pela composição da água diluída da qual a salmoura deriva. E que os minerais muito solúveis como os sais de sódio, dissolvem-se rapidamente, enquanto que os compostos menos solúveis como calcita, gesso e sílica dissolvem lentamente tendo como resultado final de um ciclo de solução de evaporação uma água que contém todos os íons que precipitam apenas como sais altamente solúvel, mas perderam alguns dos íons que se precipitam como compostos menos solúveis.

Mahmoud *et al.* (2015) fez uso do modelo evolutivo de Hardie-Eugster para comparar os modelos simulados de saída utilizando o software PHREEQC. O modelo de Hardie e Eugster mostraram que a evaporação, juntamente com a precipitação de calcita e gipsita favorece para o aumento da salmoura do lago.

Wang *et al.* (2017) investigaram as recargas e evolução das águas subterrâneas nas montanhas do Norte da China, no Nordeste de Tengger, em uma região árida, para isso usaram isótopos, relação entre os íons maiores e programa computacional. Eles concluíram que a evaporação, dissolução e troca catiônica foram os principais processos hidrogeoquímicos responsáveis pela composição química atual das águas subterrânea no deserto da China.

## 3.2 ANÁLISE HIDROGEOQUÍMICA

### 3.2.1 Razões iônicas

As razões iônicas têm sido utilizadas para interpretar os processos geoquímicos a partir das características químicas das águas (MERCHÁN *et al.*, 2015). O uso das razões iônicas é utilizado com o objetivo de avaliar as variações nas composições iônicas das águas estudadas.

Um dos principais fatores que alteram as características químicas das águas é a troca iônica direta e reversa com materiais argilosos. A troca iônica direta é representada pelo deslocamento do íon de sódio presente nas argilas por outro



cátion na água, como cálcio e magnésio. E a troca iônica reversa é a troca do cálcio e magnésio das argilas por íon de sódio da água (BARZEGAR *et al.*, 2018).

Aragão (2012) destaca a importância das argilas para o meio ambiente, ela atua como removedor natural de poluentes, ela fixa cátions e ânions por troca iônica e/ou adsorção, dessa maneira os principais cátions e ânions encontrados na superfície das argilas são:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

Para avaliar as perdas ou ganhos de cálcio e magnésio a partir da dissolução/precipitação da gipsita, calcita e dolomita, e do sódio e potássio pela dissolução/precipitação dos respectivos cloretos, tem feito o uso do gráfico ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$ ) versus ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$ ). Merchán *et al.* (2015) explicaram que quando a dissolução desses minerais é suficiente para explicar a composição hidroquímica das amostras, os pontos se distribuem ao redor da origem do gráfico.

Lima (2015) que estudou a qualidade da água nos reservatórios Jabiberi, Dionísio Machado e Taboca e fez uso das razões para interpretar os dados, mostrou que a razão molar  $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$  variou de 0,58 a 1,08 diminuindo com o aumento da salinização e observou uma tendência de estabilização em torno de 0,60. No reservatório Jabiberi os valores ficaram em torno de 1,0, o que o pesquisador atribuiu a dissolução da halita. No reservatório Dionísio Machado, as razões foram inferiores a 1,0, o que mostrou uma redução com o aumento da salinização e o reservatório Taboca apresentou uma quase estabilidade. O que o autor observou é que houve uma redução de sódio na água, que provavelmente estaria sendo trocado por outro cátion.

Para avaliar as características hidrogeoquímicas das águas subterrâneas no município de Grande Giyani, província de Limpopo, África do Sul, Mudzielwana *et al.* (2020) coletaram um total de dez amostras de águas subterrâneas dos furos existentes e foram analisadas quanto às suas propriedades hidrogeoquímicas usando técnicas laboratoriais padrão. Os resultados foram discutidos usando o diagrama de Piper, o diagrama de Gibbs e as razões iônicas. O diagrama de Piper revelou que as fácies hidrogeoquímicas identificadas na área de estudo são do tipo misto, indicando a predominância da interação água-rocha. A interação água-rocha foi confirmada pelo diagrama de Gibbs. A razão iônica mostrou que os principais íons se originam do intemperismo dos minerais carbonato e silicato. Verificou-se que

a concentração de arsênico variava entre 0,1 e 172,53  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com a média de 32,21  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Resultado semelhante foi encontrado por Merchán *et al.* (2015), que encontraram uma razão molar entre sódio e cloreto que variou de 0,75 – 1,76. Os pesquisadores também observaram que ocorreu uma tendência para valores próximos de 1 com o aumento da salinidade, fato que foi relacionado à dissolução da halita. Porém, houve uma fonte adicional de sódio para as amostras com a menor salinidade.

Gomes e Cavalcante (2015) fizeram uma análise geoquímica das águas subterrâneas de Fortaleza, Ceará, mostrando a correlação entre os vários tipos químicos e litotipos da área. Para isso utilizaram 291 amostras coletadas no período de 2001 a 2011. Com o auxílio das razões iônicas das águas subterrâneas, constataram que as razões iônicas  $\text{Mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$  tiveram predominância de valores superiores a 1,258 meq  $\text{L}^{-1}$ , indicando a associação de silicatos magnesianos presentes nos litotipos da área. A relação  $\text{K}^{+}/\text{Na}^{+}$  apresentou valores entre 0,009 e 0,840, resultante principalmente da fixação de  $\text{K}^{+}$  nos argilominerais.

### 3.2.2 Uso do programa computacional PHREEQC

O uso de modelos hidrogeoquímicos tem sido muito utilizado no mundo para entender o que ocorre ao longo do caminho de fluxo da água, baseados em leis termodinâmicas e químicas que interligam o meio geológico ao fluxo da água é uma importante ferramenta para conhecer as características dos principais processos que controlam a qualidade da água. A modelagem permite a representação matemática da hidrogeoquímica e para isso requer o uso de programas computacionais como o PHREEQC que é um programa gratuito (PARKHURST e APPELO, 1999). O PHREEQC foi desenvolvido para o cálculo da hidrogeoquímica do "mundo real" (APPELO e POSTMA, 2005). A utilização desse programa computacional é de fundamental importância para realizar a modelagem hidrogeoquímica, visando determinar os processos que ocorrem ao longo do fluxo que determinam as características químicas das águas.

Fernandes (2007) descreve que o programa computacional PHREEQC simula os processos de transporte em águas naturais e em águas poluídas e reações químicas baseando-se no equilíbrio químico da solução aquosa interagindo com minerais, soluções sólidas, gases, trocas e a capacidade de reação do modelo cinético.

Segundo Merkel e Planer-Friedrich (2012) com o auxílio do programa computacional é possível obter informações, como:

- Mistura de águas;
- Modelagem de equilíbrio entre sólidos e fase aquosas em reações de dissolução-precipitação;
- Modelar os efeitos de mudança de temperatura;
- Calcular concentrações elementares, molalidades, atividades das espécies aquosas, pH, índice de saturação;
- Modelar reações com fases gasosas multicomponentes como sistemas abertos ou fechados;
- Controlar a quantidade de minerais em sua fase sólida e automaticamente determinar as associações termodinamicamente estáveis;
- Modelar a composição da água por modelagem inversa, a partir de uma ou mais águas iniciais e mudanças químicas que podem ocorrer ao longo do seu caminho de fluxo;

A modelagem geoquímica pode ser dividida em dois tipos: modelagem direta e modelagem inversa. A modelagem direta utiliza algumas hipóteses de reações geoquímicas que ajudam entender a composição da água. Diferente da modelagem inversa que utiliza a composição química da água para entender as possíveis reações químicas (PLUMMER, 1984).

Nos últimos anos, é crescente o número de pesquisadores que utilizam o PHREEQC para produção de modelos hidrogeoquímicos, adotando métodos como a determinação dos índices de saturação dos minerais para descobrir relações entre a geoquímica da água e os índices resultantes (BARZEGAR *et al.*, 2018; MOHAMED *et al.*, 2015; GUO e WANG, 2004; MERCHÁN *et al.*, 2015)

Na busca para identificar os principais processos geoquímicos nas características da água na depressão de El Raiyan no Sudoeste do Cairo, Egito. Mohamed *et al.* (2015) explicaram que a depressão tem sido usada como reservatório de drenagem, dois lagos artificiais foram construídos em duas altitudes diferentes (superior e inferior) unidos por um canal. Foram coletadas, no verão de 2012, amostras de águas superficiais em 36 estações distribuídas em ambos os lagos, e uma amostra de água coletada em Bahr Youssef, a principal fonte de água doce, geoquimicamente essa água foi considerada como ponto de partida para a evolução das águas superficiais estudadas. A atividade dos íons, especiação mineral e índices de saturação foram calculados usando o programa computacional PHREEQC e com o diagrama de Gibbs, que investigaram os mecanismos naturais, que controlar a química da água. Com isso concluíram que na área cultivada, a química de íons principais é geralmente influenciada pelo intemperismo químico de rochas e minerais que estão associados a fatores antropogênicos (drenagem urbana e / ou agrícola). Nos lagos da depressão, a química da água geralmente exibe uma tendência evolucionária dependente da evaporação, que é mais modificado por troca de cátions e precipitação de minerais carbonatados.

Guo e Wang (2004) determinaram os principais processos hidrogeoquímicos controladores da qualidade da água subterrânea com base nos íons maiores, trocas e modelagem geoquímica. Para esse propósito, eles dividiram a bacia Dantong, na China, em três zonas hidrogeoquímicas; A - zona de recarga, sem impacto, B - zona intermediária, com impacto industrial, e C - zona de descarga, com impacto agrícola. Eles constataram que da zona A para a zona C as concentrações dos vários componentes, exceto silicatos, aumentaram e o tipo hidroquímico mudou de água bicarbonatada para águas do tipo sulfatadas bicarbonatadas. Dissolução mineral ou hidrólise, troca iônica e contaminação por fatores antropogênicos são os principais processos hidroquímicos nos aquíferos quaternários superficiais. Cálculos das espécies usando o programa computacional PHREEQC também indicaram que a hidrólise de minerais, principalmente compostos de rochas metamórficas e basálticas, é o principal processo hidroquímico controlador da química das águas subterrâneas.

Mahmoud *et al.* (2015) utilizaram o programa computacional PHREEQC para prever o caminho de evaporação, em uma salmoura altamente concentrada do lago

Qarun na bacia de Fayoum, no Egito. A hipótese de modelagem é que o lago Qarun evoluiu geoquimicamente através da progressiva evaporação de entrada de água de drenagem através dos drenos El-Bats e El-Wadi acompanhados por uma progressiva precipitação fracional de fases minerais sólidas quando a solução atinge a supersaturação com relação a esses minerais e os resultados de saída modelados demonstraram o comportamento dos íons principais durante a evaporação. Os autores observaram que os dados simulados reproduziram as mesmas tendências de dados reais.

Para traçar a evolução geoquímica do aquífero Superior e Médio da chapada de Araripe no Ceará, Machado *et al.* (2014) fizeram uso da modelagem inversa com o auxílio do PHREEQC. Na modelagem inversa foram considerados processos de precipitação e/ou dissolução de minerais contidos nas rochas das formações geológicas por onde a água flui, trocas iônicas com argilominerais. Eles chegaram à conclusão de que os resultados estão de acordo com a existência de conexões hídricas entre os diferentes sistemas aquíferos da região.

Merchán *et al.* (2015) com o objetivo de elucidar se os processos que controlam a salinização das águas da bacia de Lerma na Espanha estão relacionados a fatores antropogênicos, os autores fizeram o uso do programa computacional PHREEQC. Primeiro foi feito cálculos para obter os índices de saturação (IS) das amostras de água em relação às diferentes fases minerais de calcita, dolomita, gipsita e halita. Além disso, As pressões parciais de CO<sub>2</sub> (g) também foram calculadas com base na alcalinidade e pH das amostras.

Em segundo lugar, uma abordagem de modelagem inversa, equilíbrio de massa, foi aplicada entre amostras selecionadas. Baseado nas variações da química da água e a mineralogia observada, esta abordagem permitiu estimar as reações geoquímicas líquidas entre as amostras consideradas conectadas por uma linha de fluxo. Finalmente, uma abordagem de modelagem avançada foi aplicada utilizando reações químicas viáveis para reproduzir a evolução do sistema (MERCHÁN *et al.*, 2015).

Sharif *et al.* (2007) usaram o PHREEQC para obter uma modelagem inversa do fluxo da água em um aquífero localizado no Condado de Jefferson, Arkansas. Com a modelagem geoquímica inversa os pesquisadores reconstruíram a evolução geoquímica de águas subterrâneas de um ponto em um aquífero para outro ponto

localizado na direção inversa ao longo do caminho de fluxo. A modelagem mostrou que relativamente poucas fases são necessárias para derivar as diferenças na química das águas subterrâneas ao longo do caminho do fluxo na área. E sugere que a dissolução do carbonato, gipsita, sílica e dissolução redutiva de oxihidróxido de Fe e  $\text{SO}_4^{2-}$  mediada pela oxidação da matéria orgânica e os processos microbianos são os processos geoquímicos dominantes na área.

Güler e Thyne (2004) chegaram a mesma conclusão que Sharif *et al.* (2007) usando PHREEQC para modelagem inversa na área do Indian Wells-Owens Valley, que está localizada na província semi-árida de Bacia de Gama. Para isso utilizaram dados hidroquímicos de um total de 1368 amostras de água de nascente, de superfície e de poço, coletados ao longo de um período de 80 anos para avaliar a qualidade da água e determinar os processos que controlam a química da água.

Ledesma-Ruiz *et al.* (2014) fizeram uma investigação geoquímica em um aquífero no Nordeste do México que fornece água potável para a área metropolitana de Monterrey. O estudo teve como objetivo caracterizar o comportamento físico e propriedades químicas das águas subterrâneas e para avaliar os processos que controlam a química das águas subterrâneas. Foi utilizado o PHREEQC para elucidar as reações químicas que controlam a química da água entre uma amostra inicial (recarga) e água final. As principais reações que contribuíram para a salinidade foram as interações água-rocha, incluindo intemperismo de rochas evaporíticas e de dolomitização, a dissolução do gás carbônico do solo e a entrada de águas residuais animais / humanas e de estrume em combinação com processos de desnitrificação.

Lambrakis (2005) mostrou que a análise de dados hidroquímicos usando diagramas e o modelo de transporte geoquímico PHREEQC confirmou que, para o Aquífero liso de Argos e para outros aquíferos costeiros aluviais confinados heterogêneos na Grécia, a variação das qualidades da água ao longo de uma trajetória de fluxo tem basicamente uma origem devido aos processos de invasão e refrescamento da água do mar.

Petalas e Lambrakis (2005) fizeram um estudo na área costeira da região da Trácia, na Grécia, que é um sistema aquífero típico da costa mediterrânica uma investigação do processo de transporte e a intrusão da água do mar em meios porosos. Utilizando o programa computacional PHREEQC, que é adequado para

modelagem de transporte, simulou com sucesso a extensão da frente salina da Lagoa Vistonis para aproximadamente 6 km para o interior. A aplicação do programa computacional provou que o sistema aquífero tem propriedades de uma porosidade dupla, onde as trocas de espécies químicas ocorrem entre a água fluindo e estagnada através do processo de difusão.

Objetivando entender o papel das misturas causadas pelas variações hidrológicas sazonais e pelo aumento da biodegradação no solo em Perth, oeste da Austrália Prommer *et al.* (2002) fizeram um estudo com modelagem. Para isso foi feita a simulação de multicomponente, e utilizaram o PHREEQC, com base nas simulações das reações. Os resultados dessa simulação indicaram que a flutuação subterrânea sazonal deveria causar um enriquecimento da biodegradação.

No estudo realizado no sistema de Aquífero Superior e Médio da chapada do Araripe no Nordeste do Brasil, Machado *et al.* (2004) traçaram a evolução geoquímica e calcularam a transferência molar de minerais entre a água mineralizada e o meio em que ela flui utilizando o aplicativo PHREEQC. A inversão geoquímica foi feita a partir de duas amostras de água, a amostra inicial foi a do Sistema de Aquífero Superior e a final do Aquífero Médio. O resultado mostrou que existe uma conexão hídrica entre os diferentes aquíferos.

Lambrakis (1998) usou métodos hidroquímicos na região de Malia, Creta para averiguar alguns aspectos da degradação da qualidade das águas subterrâneas do aquífero local devido à intrusão marinha e contaminação por  $\text{NO}_3^-$  proveniente de atividades antropogênicas. Com o programa PHREEQC mostrou que o tempo exigido para restaurar as trocas em áreas onde a condutividade elétrica é muito baixa é de 16 anos.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

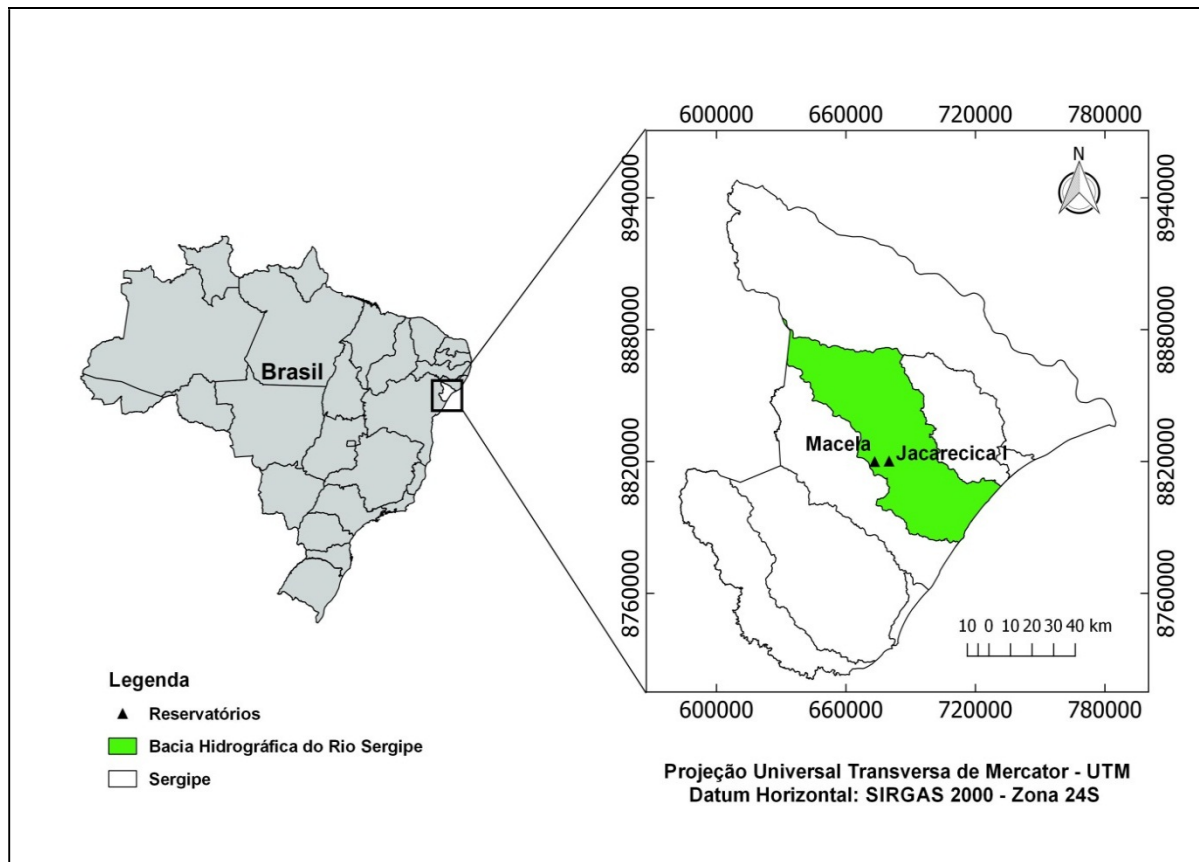
A bacia do rio Sergipe está localizada no Estado de Sergipe, Nordeste do Brasil. Abrange uma área de 3.753,8 km<sup>2</sup>, dos quais 3.693,8 km<sup>2</sup> estão em Sergipe e os demais no estado da Bahia. Um total de 26 municípios fazem parte da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe, destes 8 municípios estão inseridos totalmente e 18 parcialmente na bacia. A população residente no território da bacia compreende 1.010.523 habitantes, correspondente a 56,6% do total do Estado. A maior parte da população, cerca de 86,8%, reside em áreas urbanas e 13,2% situam-se na zona rural. A capital do Estado de Sergipe, Aracaju, está inserida na bacia e tem passado por um acelerado processo de urbanização nas últimas décadas (IBGE, 2010; SEMARH, 2017).

Os principais usos e ocupações do solo no território da bacia são: terra urbana; vegetação nativa; cultivo de cana e milho e pasto (ALVES *et al.* 2018). O rio Sergipe, que é o principal curso de água desta bacia, possui sua nascente na cidade de Nossa Senhora da Glória e deságua no oceano Atlântico em Aracaju percorrendo, aproximadamente 210 km e drena o correspondente a 3.673 km<sup>2</sup>. Seus principais afluentes são os rios Pomonga, Parnamirim, Ganhamoroba, Cágadoos, Poxim, Sal, Cotinguiba, Jacarecica, Morcego, Jacoca, Campanha, Lajes e Melancia.

A bacia do Rio Sergipe tem regime hidrológico consistindo em escoamentos intermitentes na bacia superior e média e escoamento perene após a cidade de Nossa Senhora das Dores. A precipitação possui períodos secos e chuvosos bem definidos. O período seco corresponde aos meses entre setembro e março, com valores de precipitação menores que 40 mm entre outubro e janeiro, enquanto o período chuvoso ocorre de abril a agosto, com valores de precipitação, entre maio e julho, maior que 140 mm (ALVES *et al.* 2018). A Figura 1 mostra a localização dos dois reservatórios escolhidos para o desenvolvimento do trabalho.



**Figura 1** - Localização dos dois reservatórios na bacia hidrográfica do rio Sergipe



#### 4.1.1 Reservatório Jacarecica I

O reservatório Jacarecica I está localizado na cidade de Itabaiana no estado de Sergipe, sob as coordenadas 10° 32' 42" sul e 37° 18' 28" oeste. A construção do reservatório iniciou em 1985 e terminou em 1987, e teve como empresa responsável a Companhia de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Irrigação de Sergipe (COHIDRO). O reservatório é formado pelo barramento do rio Jacarecica pertencente à bacia do rio Sergipe e possui capacidade de 4.700.000 m<sup>3</sup>, ocupa uma área de 221 km<sup>2</sup>, comprimento da barragem principal 420 m, altura máxima 20 m, possui vertedor em concreto com largura de 65 m e lamina máxima de 1 m, sendo classificado como barragem de concreto (COHIDRO, 2014). Não foi possível apresentar a variação dos volumes do reservatório no período de estudo, por falta da disponibilidade desses dados.

A atividade econômica predominante na região é a agricultura, principalmente policultura vegetal. Por essa razão o reservatório foi construído para atender a agricultura irrigada. A água do reservatório Jacarecica I é pouco empregada para fins domésticos, predominantemente sua utilização é para irrigação e dessedentação de animais. Outra finalidade das águas desse reservatório é para recreação da comunidade. A jusante do reservatório encontra-se as cidades de Riachuelo, Laranjeiras, o perímetro irrigado de Jacarecica I e II e a barragem Jacarecica II (COHIDRO, 2014).

O perímetro Irrigado de Jacarecica I contribui para melhorar as condições de vida dos pequenos produtores rurais, além de fornecer vários tipos de hortaliças para o município e o Estado. A área irrigável do perímetro é de 252 ha, com lotes de 2,0 ha, sendo predominantes os agricultores familiares, no total de aproximadamente 150 famílias. Os beneficiários desse perímetro são pequenos agricultores assentados. A cultura predominante é batata-doce, seguida das culturas olerícolas (SILVA, 2006).

#### 4.1.2 Reservatório Macela

O reservatório Macela está localizado também no município de Itabaiana no estado de Sergipe, sob as coordenadas 10° 40' 29" sul e 37° 24' 36,5" oeste. A empresa responsável pela construção foi o Departamento Nacional de Obras Contra as Secas (DNOCS), a obra teve início em 1953 e concluída, somente, em 1957. É formado pelo barramento do riacho Fuzil, pertencente à bacia do rio Sergipe e possui capacidade de 2.710.000 m<sup>3</sup>. A Figura 2 mostra a variação do volume de água do reservatório no período 2013 a 2018, exceto 2017. O reservatório ocupa uma área de 14 km<sup>2</sup>, comprimento da barragem principal 625 m, altura máxima 12,80 m, possui vertedor escavado em rocha com largura de 30 m e lâmina máxima de 1 m, barragem construída de terra homogênea (DNOCS, 2014).

O reservatório foi projetado para atender a demanda da irrigação de 156 hectares, com extensão de 1 km. Atualmente a água é utilizada para irrigação de hortaliças e verduras e recebe rejeitos sólidos e industriais. A jusante da barragem

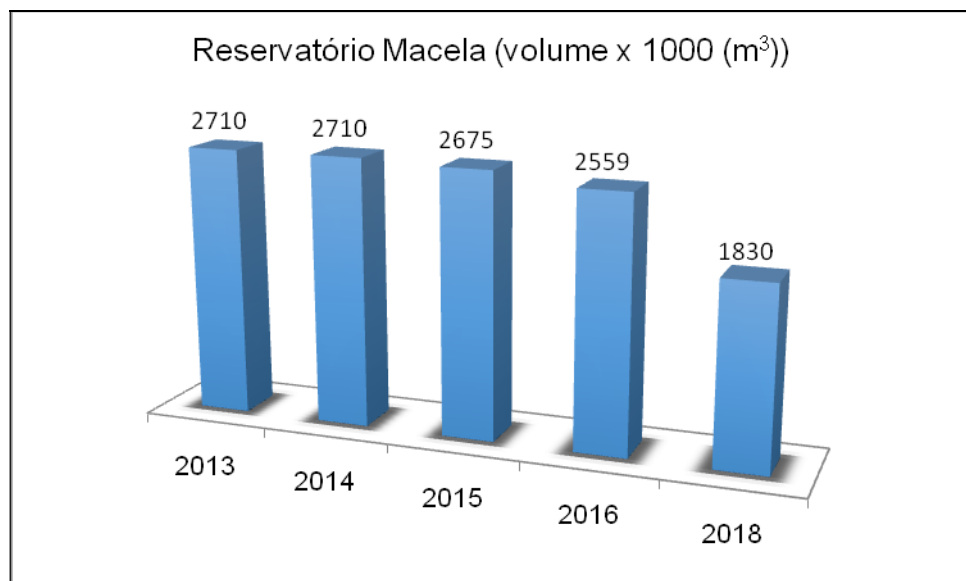
encontra-se pequenos povoados, perímetros irrigados e a barragem Jacarecica II (DNOCS, 2014).

De acordo com Sena (2017), a partir da década de 80, com o crescimento sem planejamento da cidade de Itabaiana, o reservatório Macela começou a receber, sem qualquer tratamento, efluentes domésticos e industriais e destaca que inicialmente o reservatório estava a 5 km afastado da cidade, mas hoje encontra-se na zona urbana de Itabaiana.

Em março de 2009, a mortandade em massa de peixes no reservatório levou a prefeitura de Itabaiana a encomendar um estudo sobre as possíveis causas do problema e concluiu-se, que a elevada quantidade de nitrogênio amoniacal e coliforme foi devido ao lançamento dos efluentes da cidade de Itabaiana, e a alta precipitação levou para o reservatório uma quantidade elevada de matéria orgânica, favorecendo a proliferação de algas e consequentemente ocorreu à diminuição do oxigênio dissolvido na água, levando a morte dos peixes por asfixia (SENA, 2017).

A comunidade do entorno do reservatório possui em sua maioria residências que não têm água canalizada e nem esgotamento sanitário. Grande parte da sua população é composta por trabalhadores de baixa renda.

**Figura 2** - Variação anual do volume do reservatório Macela entre os anos de 2013 e 2018



**Fonte:** SAR – Sistema de Acompanhamento de Reservatórios. <https://pt.climate-data.org> >America do Sul > Brasil > Sergipe.

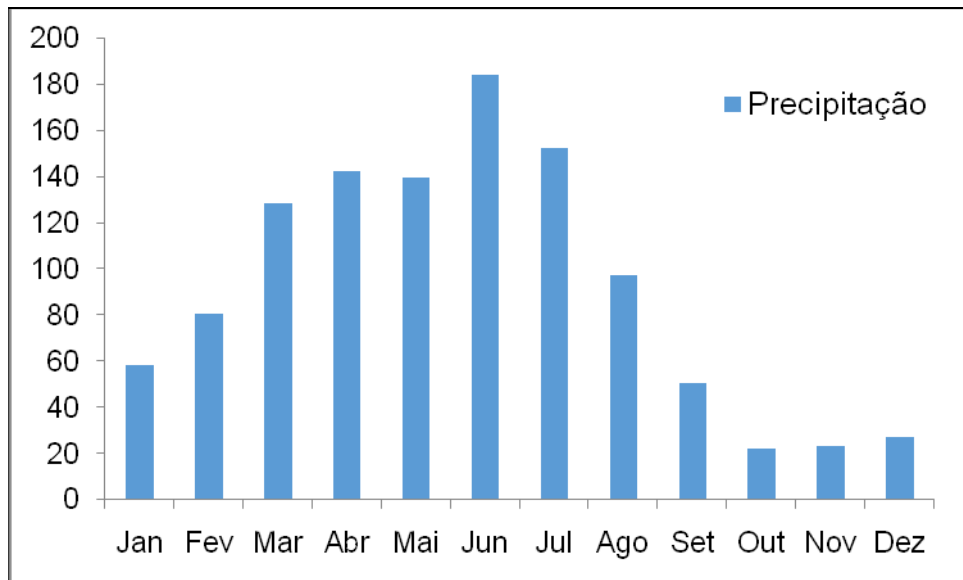
#### 4.1.3 Características climáticas e vegetação

De acordo com Christofolletti (1999) o clima desempenha um papel fundamental, pois regula os processos e a dinâmica dos sistemas ambientais. O clima por ser fornecedor de energia, sendo de fundamental importância para os estudos dos sistemas ambientais, cuja incidência reflete na quantidade disponível de calor e de água.

Fatores climáticos como precipitação, variações de temperatura e evaporação afetam, de maneira considerável, a qualidade da água por meio de processos de aumento da solubilidade, diluição ou concentração (FENZL, 1986). Bem como a vegetação densa origina uma abundante produção de gás carbônico nos solos por meio da respiração das raízes das plantas e pela decomposição da matéria orgânica aumentando a capacidade de dissolver.

Na região dos reservatórios o período chuvoso vai de abril a agosto e o período seco de setembro a março como mostra a Figura 3, que representa as médias climatológicas calculadas a partir de uma série de dados de 30 anos. É possível identificar as épocas mais chuvosas e secas da região. O mês de janeiro apresenta a menor precipitação e o mês de junho é o mais chuvoso. Na região a temperatura média anual é de aproximadamente 24,8 °C, e a precipitação média anual de 1300mm (GARCIA *et al.*, 2014). A vegetação tem características do litoral e sertão composta por espécies como: jaqueira, arueira, sucupira, entre outras (SERGIPE, 2014).

**Figura 3** - Histograma mensal de precipitação e temperatura da região de Itabaiana Sergipe, média do período de 1988 a 2018

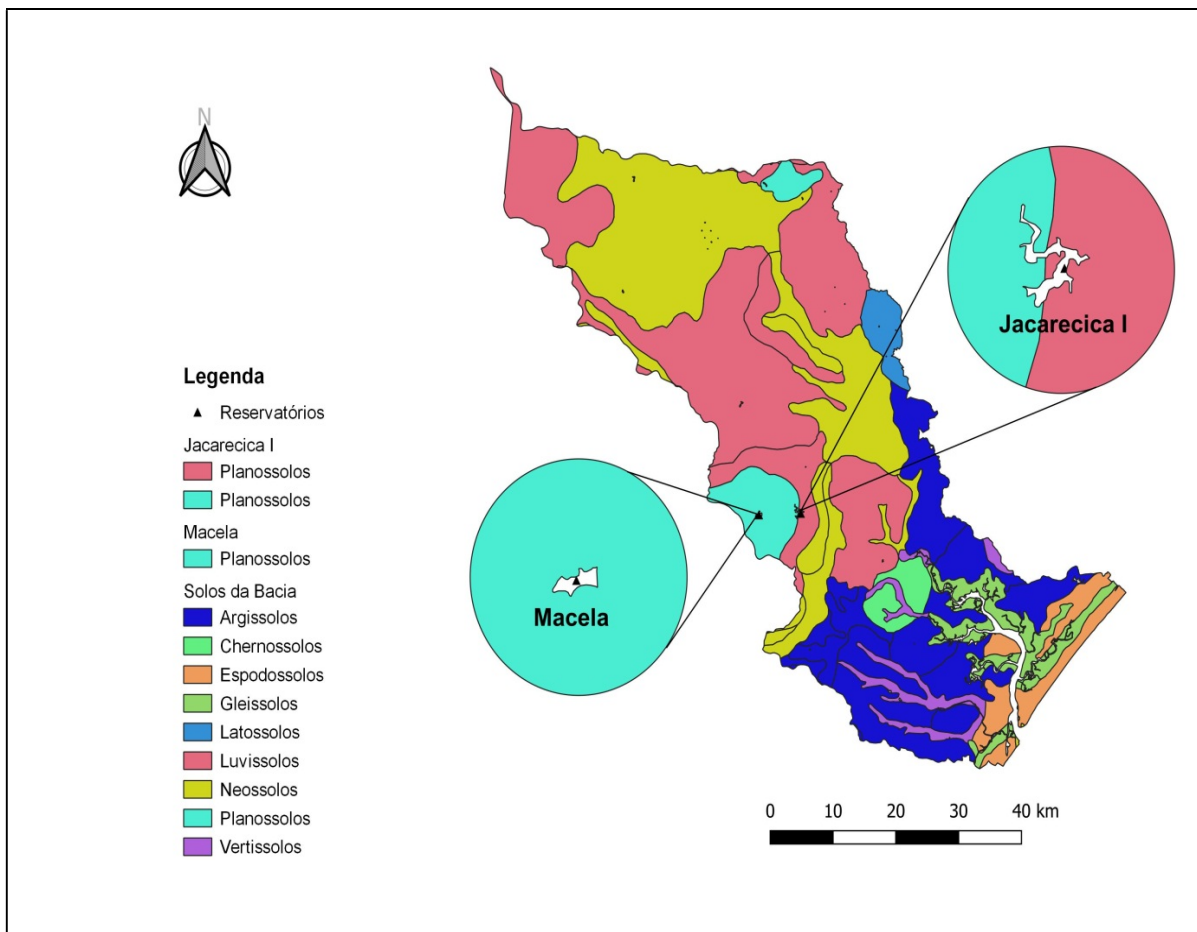


**Fonte:** <https://pt.climate-data.org/americanosul/brasil/sergipe>

#### 4.1.4 Solo e geologia

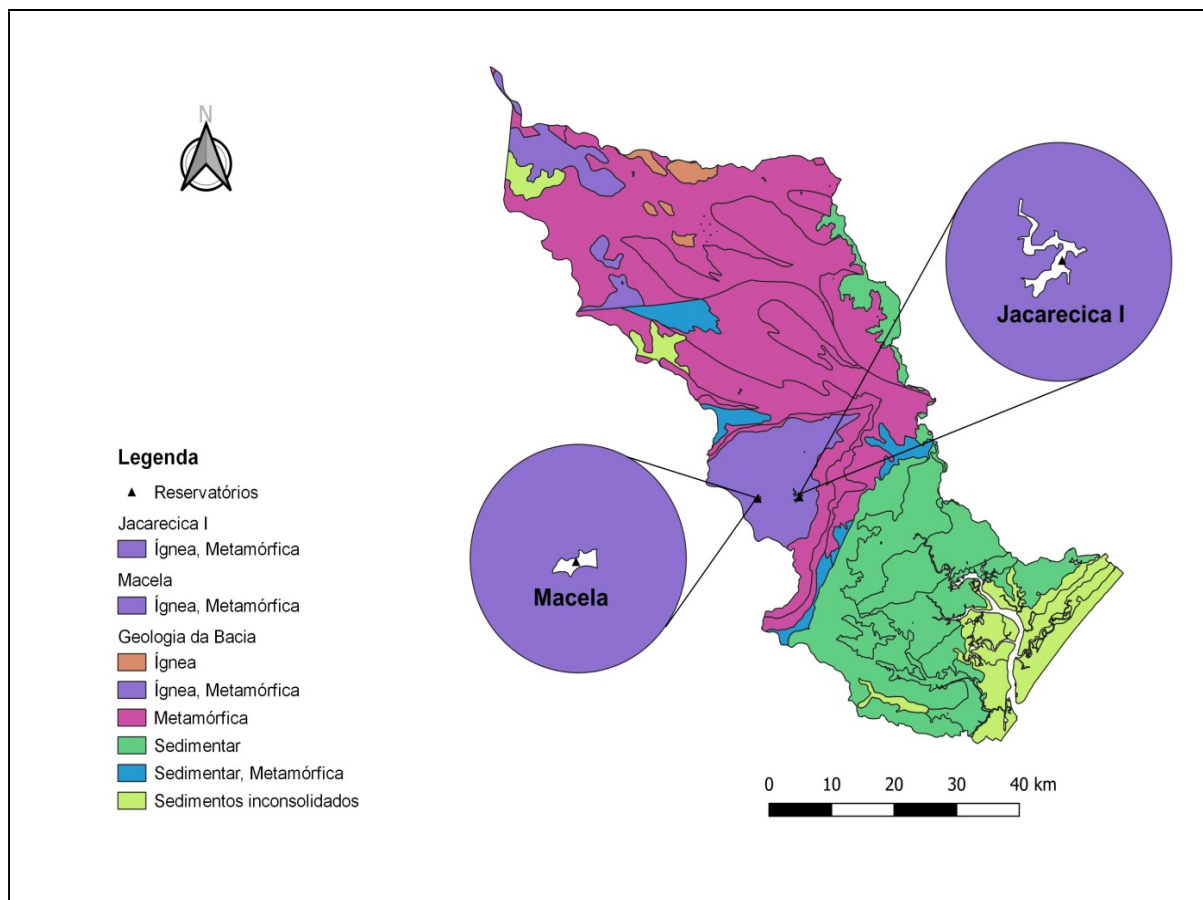
São de fundamental importância conhecer o solo e a geologia da região para compreender como a relação água-solo e/ou água-rocha, contribuíram para as características química das águas dos dois reservatórios. Para isso foram plotados mapas de solo e geologia da bacia hidrográfica como um todo e enfatizando, principalmente, o entorno dos reservatórios estudados (Figura 4 e Figura 5).

**Figura 4 - Solos da bacia hidrográfica de Sergipe e na região dos reservatórios**



**Fonte:** Adaptado do Atlas digital da SEMARH

**Figura 5** - Geologia da bacia hidrográfica do rio Sergipe e na região dos reservatórios



**Fonte:** Adaptado do Atlas digital da SEMARH

Na região do município de Itabaiana os tipos de solos predominantes são os planossolos, que são solos ricos em argila e funcionam como uma barreira impermeável, muito utilizado em reservatórios e lagos artificial, e os luvisolos que se destacam por ter um acúmulo de argila em seus horizontes. No entorno do reservatório Jacarecica I predominam os solos planossolos e os luvisolos e para o reservatório Macela a predominância é o planossolo como mostra Figura 4.

De acordo com Bomfim (2002), os solos presentes na região de Itabaiana são os podzólicos vermelho amarelo, que tem uma fertilidade natural alta, os solos planossolos solódicos, que possuem problemas com sais e uma fertilidade natural média e os solos litólico, que são rasos pedregosos e possui uma fertilidade natural média.

As argilas da região de Itabaiana de acordo com Alves (2012) possuem características variadas, existem os filitossiltosos, interestratificados com metarenitos

e metacarbonatos impuros, com predominância da cor vermelha, pertencem a formação Frei Paulo, do grupo Simão Dias, também a argila caulínica de cor branca e com algumas manchas vermelhas arroxeadas. Alves (2012) destaca que nas argilas, a presença de óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) indicam a presença de minerais como dolomita, gipsita e calcita, bem como a presença de óxidos de sódio (Na<sub>2</sub>O) e potássio (K<sub>2</sub>O) podem estar relacionados à presença de feldspato.

Parahyba *et al.* (2010) evidenciam que a base de troca do solo planossolo tem como principal contribuinte Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. Também destaca que os principais minerais para esse solo são quartzo, micas e feldspatos. Em seus estudos explicam que a maior parte das micas é constituída por biotita e nos feldspatos há predominância dos plagioclásios.

O contexto geológico do município está representado por um complexo gnáissico-migmatítico, cerca de 80% da área, é constituída por ortognaisses, gnaisses bandados e migmatitos, com intercalações de níveis anfibolíticos. No extremo norte, afloram argilitos, siltitos, arenitos, calcários, dolomitos, metapelitos (BOMFIM, 2002).

## 4.2 AMOSTRAGEM E ANÁLISES QUÍMICAS

Neste estudo foram utilizados os resultados obtidos para as amostras coletadas no Programa de Monitoramento da Qualidade da Água das Bacias Hidrográficas do Estado de Sergipe (PMQA), contemplando oito campanhas de amostragem e a determinação das seguintes variáveis: temperatura, pH, sólidos totais dissolvidos, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, sulfato e bicarbonatos.

As amostras de água de superfície foram coletadas nos períodos seco e chuvoso de 2013, 2014 e 2018 e no período chuvoso de 2017. As amostras foram coletadas em um único ponto em cada reservatório com as seguintes coordenadas 10° 32' 42" de latitude sul e 37° 18' 28" de longitude oeste e 10° 40' 08" de latitude sul e 37° 24' 35" de longitude oeste, para os reservatórios Jacarecica I e Macela, respectivamente.



As amostras foram coletadas e analisadas pelo ITPS (Instituto Tecnológico e de Pesquisa de Sergipe), seguindo os protocolos do *Standard Methods* (APHA, 2012) (Tabela 1).

**Tabela 1** - Metodologia analítica usada na análise das amostras

Parâmetros	Técnica analítica	Método de referência*
pH	Método potenciométrico	SM 4500 H* B
Sólidos totais dissolvidos	Determinado pela medida de condutividade	SM 2510 A
Sódio	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Potássio	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Cálcio	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Magnésio	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Bicarbonato	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Sulfato	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Cloreto	Cromatografia iônica	US EPA 300.7

\*SM = Standard Methods (ALPHA, 2012).

Para garantia da qualidade analítica foi usada a calibração com padrões, a análise de reagentes em branco e a determinação em replicata.

A precisão das análises foi avaliada, por meio do balanço iônico, para os pontos coletados descartando erros e interferências nas etapas de amostragem e análises dos cátions e ânions de acordo com a equação 01 (BARZEGAR *et al.*, 2018). Na literatura autores como Barzegar *et al.* (2018) considera aceitável uma variação de  $\pm 5\%$ , já para Fenzel (1986) considera uma variação de  $\pm 7\%$  como aceitável.

$$\text{Erro Analítico (e\%)} = \left( \frac{\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions}}{\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions}} \right) \times 100 \quad (01)$$

Em que,

$\sum \text{cátions}$  = somatório dos cátions principais ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ) em miliequivalente por litro.

$\sum \text{ânions}$  = somatório dos ânions principais ( $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ), em miliequivalente por litro.

Como pode ser visto na Tabela 2, para a maioria das amostras, o erro analítico ficou abaixo do que 7% o que garante a qualidade analítica dos dados usados.

**Tabela 2** - Erro analítico em porcentagem para as oito campanhas de modelagem para os reservatórios estudados

Reservatório/ Campanha	Jun.13	Nov.13	Jun.14	Nov.14	Jul.17	Mai.18	Ago.18	Nov.18
Macela	-1,6	+1,7	-1,3	-0,3	-4,8	-4,7	+2,6	-3,2
Jacarecica I	-1,3	-5,5	+0,3	-1,6	-4,9	+2,0	+0,4	-5,5

#### 4.3 DIAGRAMA DE GIBBS

Para identificar os mecanismos que controlam a química da água dos reservatórios foi usado o diagrama de Gibbs (1970). O maior cátion que caracteriza a água doce é o  $\text{Ca}^{2+}$  e o maior que caracteriza água salina é o  $\text{Na}^+$ , por isso no diagrama é plotado no eixo do x a razão  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  em meq  $\text{L}^{-1}$  e no eixo do y, a variação dos sólidos totais dissolvidos (STD) em  $\text{mg L}^{-1}$ , em escala log.

Um diagrama foi construído para os resultados obtidos no período amostral desse estudo, visando determinar qual dos três mecanismos, precipitação, intemperismo ou evaporação, foi o determinante para a química da água dos reservatórios Jacarecica I e Macela.

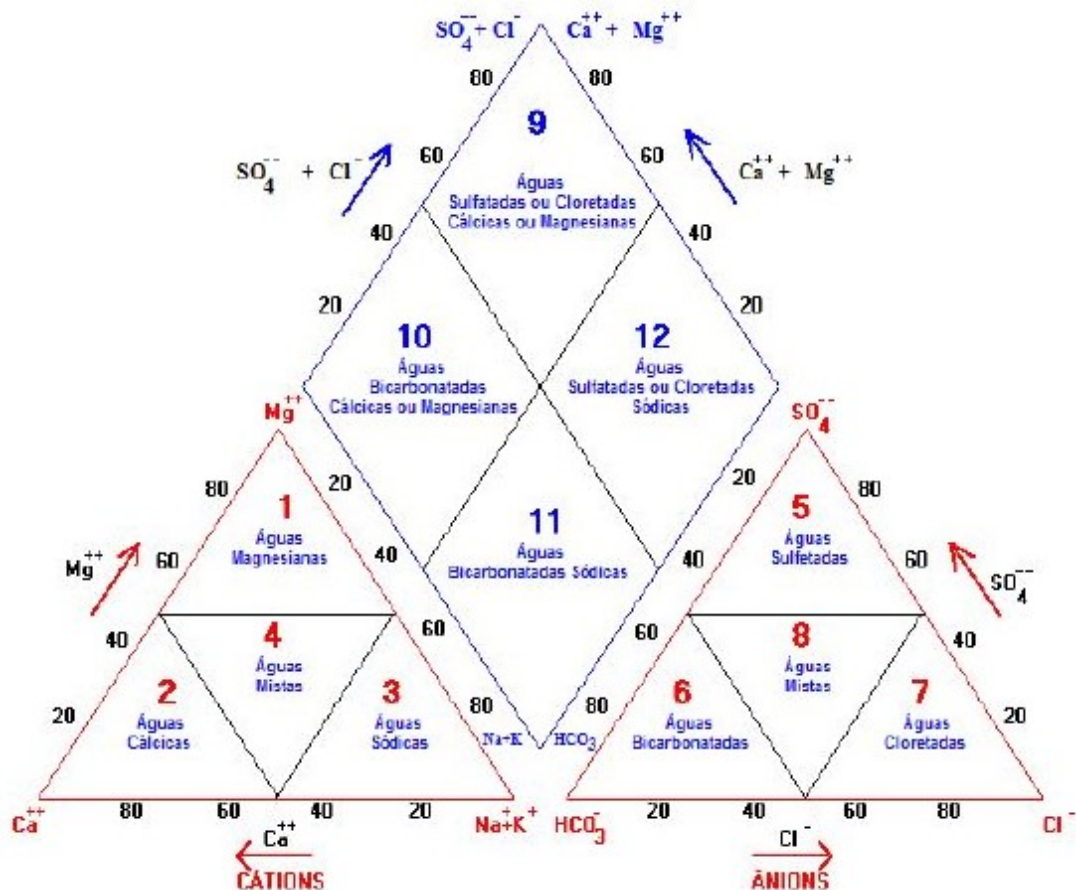
#### 4.4 DIAGRAMA DE PIPER

Piper (1944) propôs um diagrama que é utilizado para classificar as águas por meio dos cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ) e aniões ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ). O diagrama divide-se em três diferentes campos para plotagem, dois triângulos menores e um triângulo maior, o triângulo maior mostra o caráter químico total da água através da intersecção entre os dois menores triângulos, que possui escala em

porcentagem e indicam as concentrações relativas dos constituintes iônicos dissolvidos. (BARISON, 2003; CRUZ, 2016; SANTIAGO, 2010).

O tipo químico da água, no triângulo grande, pode ser classificada como: água bicarbonatada cálcica ou magnésiana, água bicarbonatada sódica, água cloro sulfatada sódica, água cloro sulfatada cálcica ou magnésiana (Figura 6).

**Figura 6** - Ilustração do diagrama de Piper



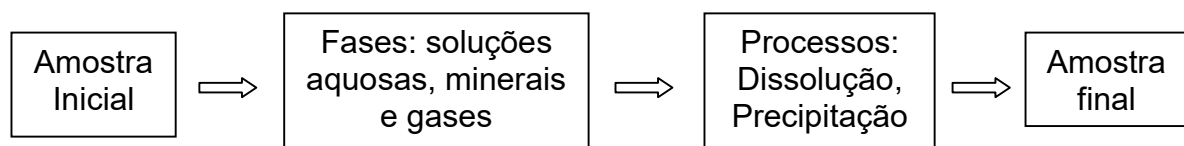
Fonte: Santiago, 2010.

O diagrama de Piper foi usado para classificar as águas dos reservatórios e foi construído usando o software gratuito *Qualigraf v.1.17*, desenvolvido, em 2001, pela Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME).

#### 4.5 MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICOS USANDO O PHREEQC

Usando os resultados obtidos *nas* análises químicas da água e as informações existentes sobre os minerais constituintes dos solos e rochas da região estudada, por meio do programa computacional PHREEQC 3.0 (PARKHURST; APPELO, 2013) foram feitas modelagens inversa e calculados os Índices de saturação (IS) dos minerais que contribuíram para as características químicas da água dos reservatórios Jacarecica I e Macela.

Na modelagem inversa parte de uma amostra de água inicial que interage com as fases minerais e gases, considerando possíveis processos, como dissolução, precipitação e troca iônica, produzindo a composição química da amostra final, como está esclarecida no esquema abaixo.



Para cada reservatório foram testados vários pares de amostras (inicial – final), levando em consideração a sazonalidade, variação anual e variação temporal como mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3** - Modelagens simuladas para os reservatórios Jacarecica I e Macela

Modelo testado	Amostra	Simulações Jacarecica I	Simulações Macela
1	Inicial Final	Nov. 2013 Nov. 2018	Jun 2013 Nov. 2013
2	Inicial Final	Ago. 2013 Jun.2014	Jun. 2013 Jun. 2014
3	Inicial Final	Jun.2014 Jul. 2017	Jun. 2014 Jul. 2017
4	Inicial Final	Jul. 2017 Ago. 2018	Jul. 2017 Ago. 2018
5	Inicial Final	Nov. 2013 Nov. 2014	Nov. 2013 Nov. 2014
6	Inicial Final	Nov. 2014 Nov. 2018	Jun. 2013 Nov. 2013
7	Inicial Final	Ago. 2013 Nov. 2013	Jun. 2014 Nov. 2014
8	Inicial Final	Jun. 2014 Nov. 2014	Ago. 2018 Nov. 2018
9	Inicial Final	Ago. 2018 Nov. 2018	Jun. 2013 Ago. 2018
10	Inicial	Média dos máximos de STD*	Média dos máximos de STD*
	Final	Média dos Mínimos De STD*	Média dos Mínimos De STD*

\*STD – Sólidos Totais Dissolvidos

Como os dois reservatórios estão na mesma região foram usadas semelhantes fases minerais e reações como indicado na Tabela 4.

**Tabela 4** - Fases minerais e reações usadas na modelagem inversa

Fases	Reações
Calcita	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$
Halita	$\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
Biotita	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$
Plagioclásio	$\text{Na}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{Al}_{1.38}\text{Si}_{2.62}\text{O}_8 + 5.52 \text{H}^+ + 2.48\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 0.62\text{Na}^+ + 0.38\text{Ca}^{+2} + 1.38\text{Al}^{+3} + 2.62\text{H}_4\text{SiO}_4$
K-feldspato	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{K}^+$

O índice de saturação (IS) foi calculado pelo programa computacional PHREEQC usando a equação (04).

$$IS = \log \frac{IAP}{KPS} \quad (04)$$

Em que, IAP é o produto das atividades iônicas e  $K_{ps}$  o produto de solubilidade. Um  $IS < -0,05$  e  $IS > 0,05$  indica em relação à fase mineral, a subsaturação (dissolução) e supersaturação (precipitação), respectivamente (MERKEL E PLANER-FRIEDRICH, 2012).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS

Na Tabela 5 estão apresentados os dados das características químicas da água dos reservatórios Jacarecica I e Macela para o período de 2013, 2014, 2017 e 2018, distribuídas em oito amostras para ambos os reservatórios.

**Tabela 5** - Características químicas das águas dos reservatórios Macela e Jacarecica I nos períodos seco (se) e chuvoso (ch) de 2013 a 2018

Reservatório	Período	T (°C)	pH	CE* ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	STD* ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Na ( $\text{mg L}^{-1}$ )	K ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Mg ( $\text{mg L}^{-1}$ )	SO <sub>4</sub> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Cl ( $\text{mg L}^{-1}$ )	HCO <sub>3</sub> ( $\text{mg L}^{-1}$ CaCO <sub>3</sub> )
Macela	Jun. 13-ch	26,0	8,4	2000	1380	118,7	17,84	36,68	22,90	32,81	162,5	220,6
	Nov.13-se	25,0	7,8	977,7	547,5	127,4	13,89	28,09	26,23	40,81	149,5	205,0
	Jun.14-ch	27,0	7,9	1185	817,9	110,9	19,29	93,90	27,91	41,57	259,7	224,1
	Nov.14-se	28,0	7,3	1097	614,0	124,0	15,21	29,02	17,72	43,11	134,3	203,8
	Jul.17-ch	21,1	7,6	972,2	632,0	82,60	11,68	37,06	32,89	32,20	114,2	272,4
	Mai.18-ch	27,6	7,8	985,2	610,0	138,0	13,20	25,97	19,22	24,02	178,7	231,0
	Ago.18-ch	26,4	7,3	1049	664,0	102,5	31,55	35,49	33,46	28,00	173,9	192,7
	Nov.18-se	27,3	7,6	1147	714,0	129,8	18,67	33,16	34,30	35,00	170,9	289,7
Jacarecica I	Jun. 13-ch	25,0	7,2	285,6	159,9	28,73	5,20	9,20	6,10	3,74	41,68	57,95
	Nov.13-se	25,5	8,2	219,6	123,0	39,96	1,30	1,66	3,84	1,73	38,46	65,26
	Jun.14-ch	29,0	8,0	478,9	330,4	48,29	7,63	31,70	11,69	19,10	100,8	85,46
	Nov.14-se	25,0	7,4	455,5	255,1	53,66	5,77	31,78	7,71	12,84	77,31	121,1
	Jul. 17-ch	25,0	7,1	343,9	224,0	30,96	6,14	34,04	7,70	6,70	70,20	106,3
	Mai. 18-ch	27,8	8,4	388,3	239,0	38,00	5,23	45,81	5,77	14,41	66,70	110,1
	Ago. 18-ch	28,2	9,1	488,1	299,0	50,85	34,29	15,46	16,10	71,08	74,30	79,50
	Nov. 18-se	27,7	8,5	536,9	332,0	63,47	8,45	15,86	19,45	1,60	91,20	170,6

\*CE = condutividade elétrica, \*STD = sólidos totais dissolvidos

Em geral o pH para o reservatório Jacarecica I variou entre 7,1 a 9,1 (média = 8,0) (ligeiramente alcalino); a condutividade elétrica de 219,6 a 536,9  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (média = 399,6  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ); os sólidos totais dissolvidos de 123,0 a 332  $\text{mg L}^{-1}$  (média = 245,3  $\text{mg L}^{-1}$ ); as concentrações dos íons de sódio e potássio variam entre de 28,73 a 63,47  $\text{mg L}^{-1}$  (média = 44,20  $\text{mg L}^{-1}$ ) e de 1,30 a 34,29  $\text{mg L}^{-1}$  (média = 9,30  $\text{mg L}^{-1}$ ) respectivamente. O intervalo de concentração do íon de cálcio foi de 1,66 a 45,81  $\text{mg L}^{-1}$  (média = 23,20  $\text{mg L}^{-1}$ ); o íon magnésio de 3,84 a 19,45  $\text{mg L}^{-1}$  (média = 9,8  $\text{mg L}^{-1}$ ); o íon sulfato de 1,60 a 71,08  $\text{mg L}^{-1}$  (média = 16,40  $\text{mg L}^{-1}$ ), o íon cloreto de

38,46 a 100,8 mg L<sup>-1</sup> (média = 68,20 mg L<sup>-1</sup>) e o íon bicarbonato variou entre 57,95 a 170,6 mg L<sup>-1</sup> (média = 101,4 mg L<sup>-1</sup>).

Para o reservatório Macela o pH teve uma variação de 7,3 a 8,4 (média = 7,7) (ligeiramente alcalino), bem como a condutividade elétrica variou de 972,2 para 2000 µS cm<sup>-1</sup> (média = 1176,6 µS cm<sup>-1</sup>) e os sólidos totais dissolvidos ficaram entre 545,5 e 1380 mg L<sup>-1</sup> (média = 747,4 mg L<sup>-1</sup>). As concentrações dos cátions variaram de 82,60 a 138 mg L<sup>-1</sup> (média = 116,7 mg L<sup>-1</sup>) para o íon de sódio e para o íon potássio, os íons de cálcio e magnésio tiveram variações entre 11,68 – 31,55 mg L<sup>-1</sup> (média = 17,70 mg L<sup>-1</sup>), 25, 97 – 93,90 mg L<sup>-1</sup> (média = 39,90 mg L<sup>-1</sup>), 17,72 – 34,30 mg L<sup>-1</sup> (média = 26,80 mg L<sup>-1</sup>), respectivamente. As concentrações dos ânions variaram entre 24,02 a 43,20 mg L<sup>-1</sup> (média = 34,70 mg L<sup>-1</sup>) para o íon sulfato; para o íon cloreto de 114,2 a 259,7 mg L<sup>-1</sup> (média = 168,0 mg L<sup>-1</sup>) e para o íon bicarbonato teve uma variação de 192,7 para 289,7 mg L<sup>-1</sup> (média = 229,9 mg L<sup>-1</sup>).

Para ambos os reservatórios, o cátion dominante foi o sódio e o ânion dominante foi o bicarbonato, enquanto a abundância dos íons se deu na ordem de Na<sup>2+</sup> > Ca<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> para os cátions e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>-</sup> para os ânions. Okiongbo e Douglas (2014) explicam que quando o bicarbonato é mais abundante nas águas naturais pode ser indício da presença do mineral feldspato, pois a reação desse mineral com ácido carbônico na presença de água libera HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Considerando as médias dos sólidos totais dissolvidos de 245,3 mg L<sup>-1</sup> para o reservatório Jacarecica I e de 747,4 mg L<sup>-1</sup> para o reservatório Macela, as águas dos dois reservatórios podem ser classificadas, de acordo com o CONAMA 357/2005, como água doce e água salobra, respectivamente.

As águas podem ser controladas por diferentes mecanismos, para identificá-los foi plotado o diagrama de Gibbs para compreender e diferenciar a influência da evaporação, intemperismo e precipitação na química das águas.

No diagrama de Gibbs (Figura 7), as amostras dos reservatórios Jacarecica I e Macela ocuparam a região do domínio do intemperismo, indicando que a interação água – rocha é o principal mecanismo que controla a geoquímica dos constituintes dissolvidos na água.

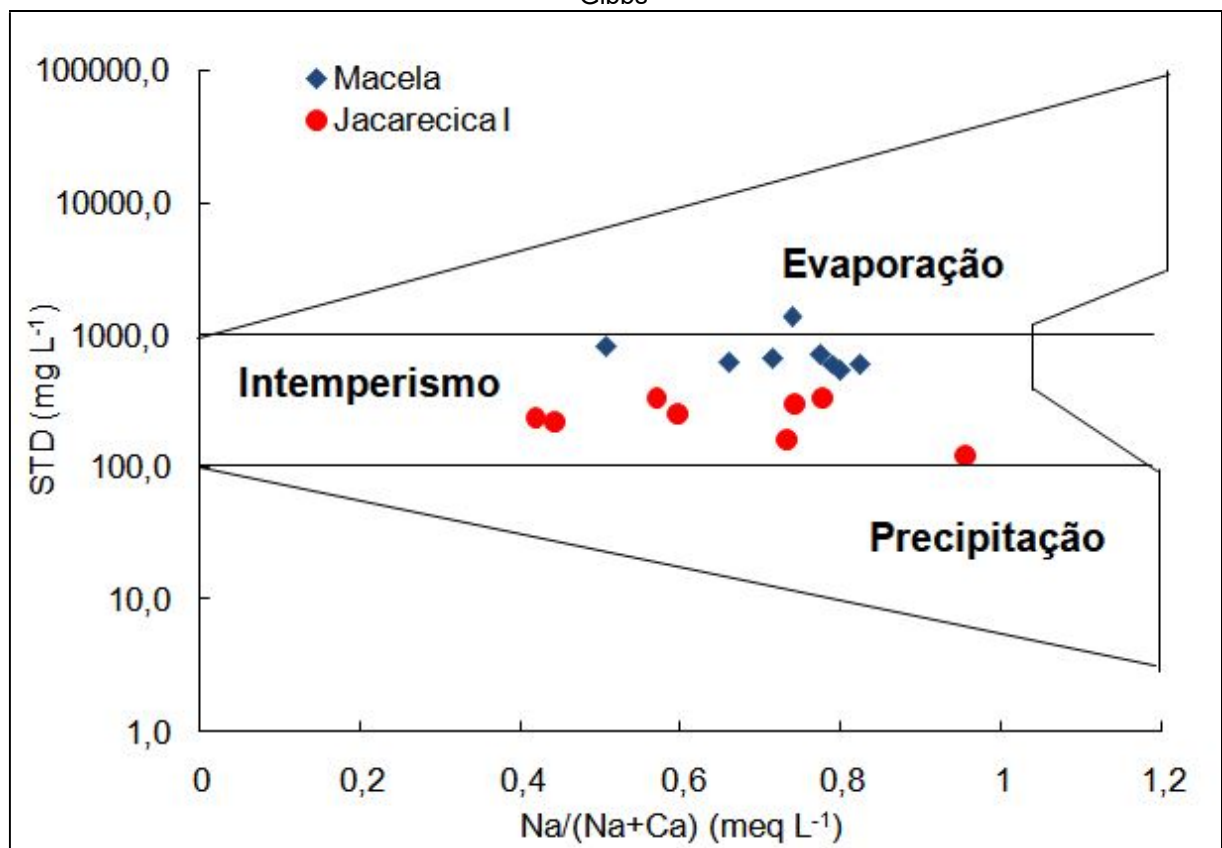
Como a área de estudo fica em uma região com condições climáticas semiáridas, pode existir a influência da evaporação no controle da química da água (WANG *et al.*, 2017). É o que aconteceu com o reservatório Macela que já pode ser



identificado, embora para apenas uma amostra, o efeito da evaporação na composição química da água.

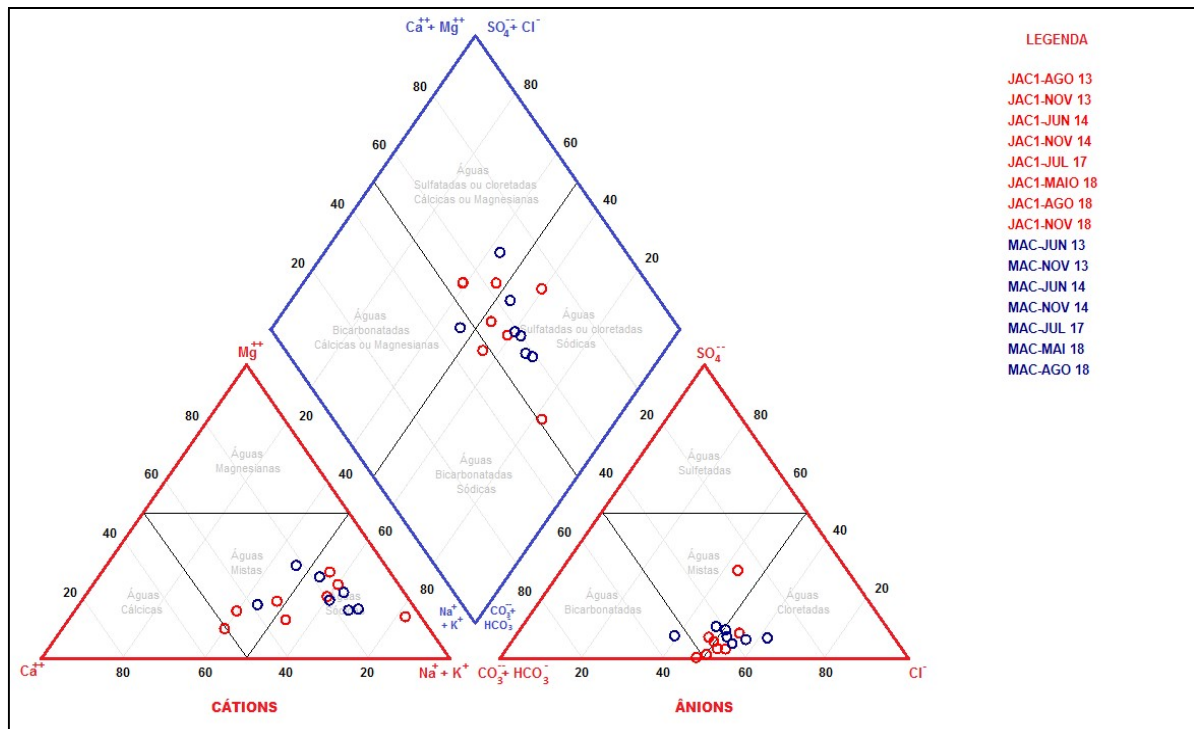
Resultado semelhante foi encontrado por Nethononda, Elumalai e Rajmohan (2019) que fizeram um estudo do impacto do intemperismo mineral e reações de troca iônica induzidas pelo fluxo de retorno da irrigação, nas águas subterrâneas na região de Limpopo, África do Sul. Neste estudo, as amostras dos grupos 1 e 2 foram distribuídas nas zonas de interação água - rocha sugerindo que a química da água na região é principalmente influenciada pelo intemperismo dos minerais de silicato e carbonato, em vez de evaporação e precipitação.

**Figura 7** - Amostras de água dos reservatórios Jacarecica I e Macela plotadas no diagrama de Gibbs



menor parte como mista. Para os ânions, predominou águas cloretadas e mistas, apenas uma amostra de cada reservatório foi classificada como bicarbonatada.

**Figura 8** - Diagrama de Piper para as amostras de águas dos reservatórios Jacarecica I (JAC1) e Macela (MAC)



## 5.2 RAZÕES IÔNICAS

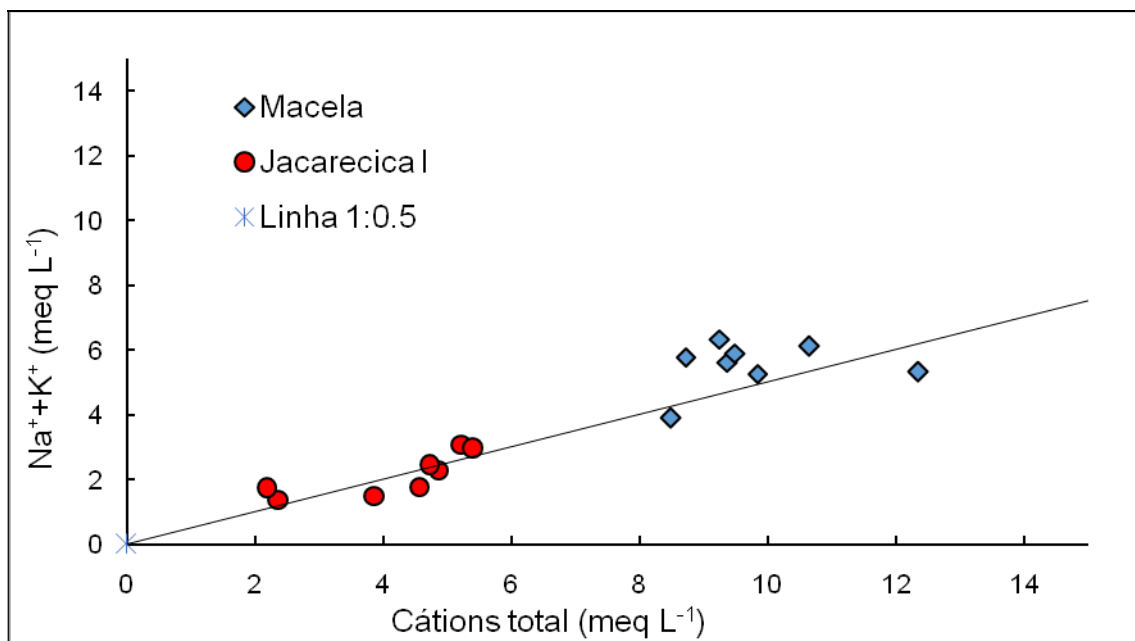
Diferentes processos e fatores hidrogeoquímicos ocorrem na água que podem impactar a qualidade e suas características químicas. As razões iônicas têm sido usadas para fornecer uma visão dos processos hidrogeoquímicos que controlam as mudanças na qualidade da água (MERCHÁN *et al.*, 2015; BARZEGAR *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2018).

Nesse trabalho foram estudados os principais processos e fatores, incluindo dissolução e precipitação mineral, troca catiônica, evaporação e atividades antrópicas nas águas dos reservatórios Jacarecica I e Macela utilizando as relações iônicas.

Para identificar a possível origem do potássio ( $K^+$ ) nas águas dos reservatórios, foi utilizada a relação ( $Na^+ + K^+$ ) em função dos cátions totais, essa relação tem sido usada para avaliar se a quantidade de  $K^+$  tem sido derivada da dissolução do K-feldspato ( $13 KAlSi_3O_8 + 13CO_2 + 19,5 H_2O \rightarrow 6,5 Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 13 K^+ + 26 SiO_2 + 13 HCO_3^-$ ) (BARZEGAR *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2018).

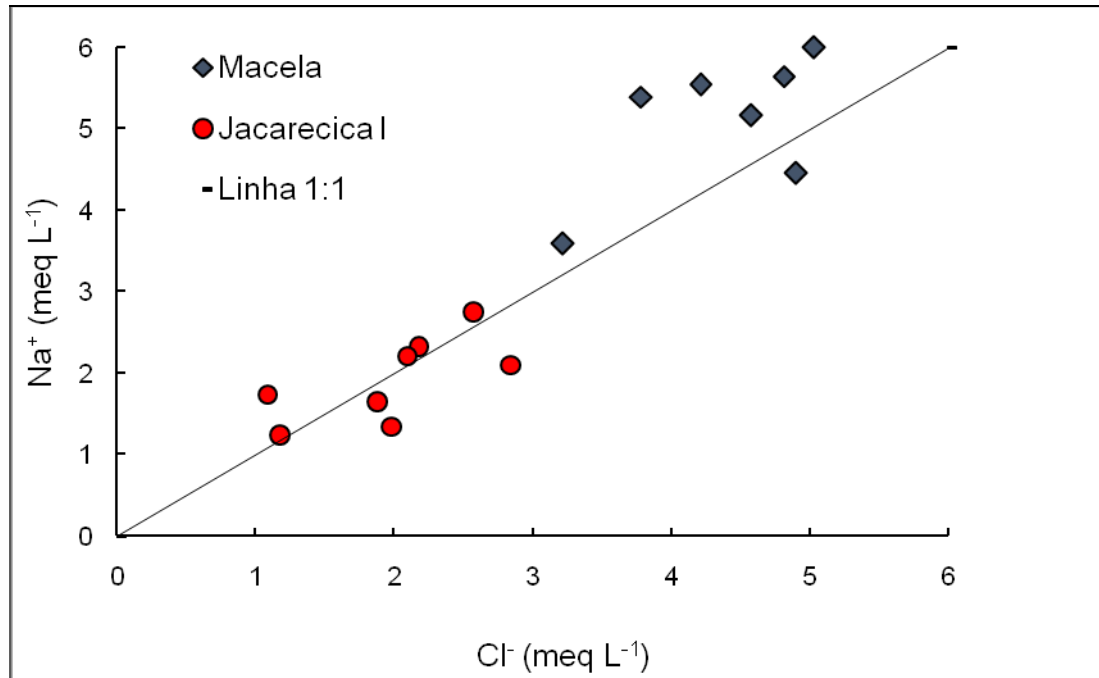
Na Figura 9, as amostras do Jacarecica I e Macela estão próximas da linha 1:0,5, sugerindo a dissolução do K-feldspato como a principal fonte de potássio para as águas de ambos reservatórios.

**Figura 9-** Relação entre o ( $Na^+ + K^+$ ) com cátions total para amostras dos reservatórios Macela e Jacarecica I



Nas Figuras 10 e 11 são mostradas as razões iônicas para avaliar as possíveis fontes do íon de sódio ( $Na^+$ ) e íon cloreto ( $Cl^-$ ). Na relação entre o  $Na^+$  e o  $Cl^-$  a linha 1:1 indica o efeito da dissolução da halita ( $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ ) na composição química da água (GUO *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017). Como pode ser visto na Figura 10, para o reservatório Jacarecica I, os pontos distribuíram-se ao longo da linha 1:1 indicando o papel dominante da dissolução da halita na contribuição de  $Na^+$  para a água. Já para o reservatório Macela a maioria dos pontos estão acima da linha 1:1, indicando que além da dissolução da halita existe outra fonte de  $Na^+$  para água, que pode ser a troca iônica direta ( $2NaX + Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+ + CaX_2$ ).

**Figura 10** - Relação entre o  $\text{Na}^+$  e o  $\text{Cl}^-$  para amostras dos reservatórios Macela e Jacarecica I

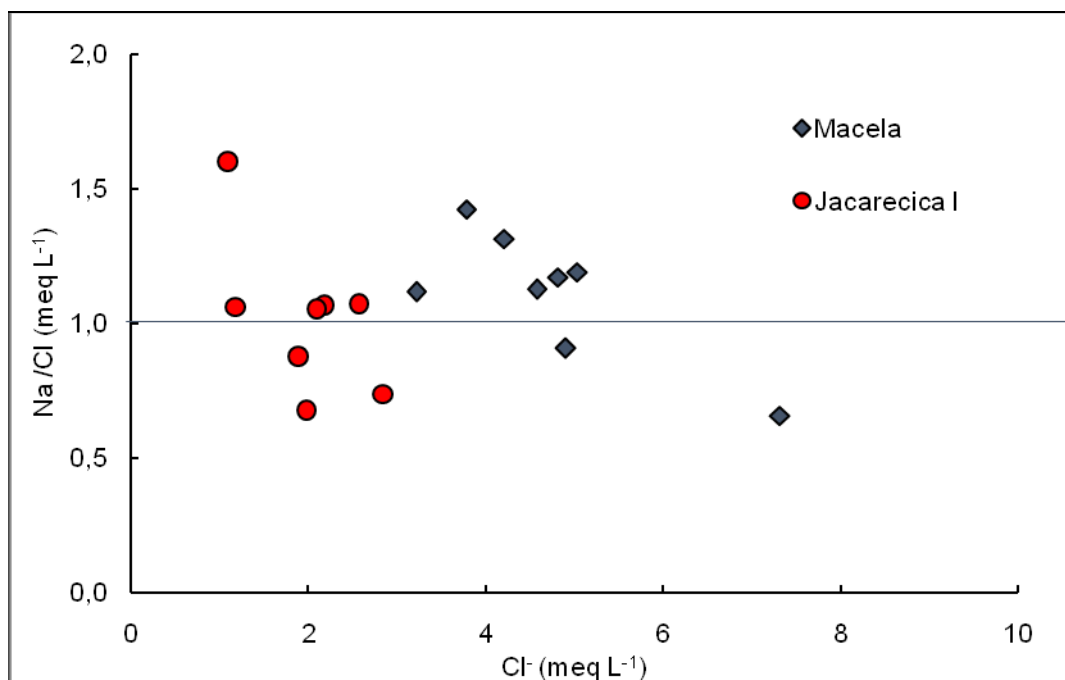


Para corroborar com estes resultados, foi feita a relação entre o  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  *versus*  $\text{Cl}^-$  (Figura 11), que mostrou que para o reservatório Jacarecica I, a razão  $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$  para todas as amostras ficaram próximos de 1,0, (a média dos valores foi de 1,01) indicando a dissolução da halita como fonte potencial para as concentrações de sódio na água (MERCHÁN *et al.*, 2015). Para o reservatório Macela, a relação  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  para a maioria das amostras foram superiores a 1,0 (a média dos valores foi de 1,15), refletindo um enriquecimento de sódio em relação ao cloreto, provavelmente devido à troca iônica (AHMED *et al.*, 2012).

Resultados semelhantes foram encontrados em Lima (2015) que estudou a qualidade da água em três reservatórios, para isso usou a razão molar  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  que variou de 0,58 a 1,08 diminuindo com o aumento da salinização e observou uma tendência de estabilização em torno de 0,60. Para um dos reservatórios, Jabiberi, os valores ficaram em torno de 1,0, o que foi atribuído pelo autor a dissolução da halita. Os outros dois reservatórios, Taboca e Dionísio Machado, tiveram valores diferentes de 1,0 fazendo com que o autor concluísse que houve uma redução de sódio na água, que provavelmente estaria sendo trocado por outro cátion.

Este comportamento também foi observado por Merchán *et al.* (2015) que ao utilizar a razão molar entre o sódio e cloreto encontraram valores entre 0,75 – 1,76. Além disso, os autores constataram que com o aumento da salinização os valores da razão se aproximaram de 1,0, o que foi relacionado por eles a dissolução da halita e ainda observaram a existência de fonte adicional de sódio para amostras menos salinas.

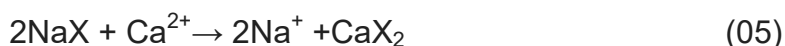
**Figura 11**-Relação entre Na/Cl e o Cl para amostras dos reservatórios Macela e Jacarecica I



As concentrações de cálcio e magnésio presentes em águas naturais podem ser oriundas de diferentes fontes, tais como: dissolução de minerais carbonatados (calcita e dolomita), dissolução de minerais sulfatados (gipsita), dissolução de silicatos (Biotita e K-feldspato) e troca iônica. Desta maneira, as Figuras 12, 13, 14, 15 e 16 mostram a influência de cada fonte nas concentrações desses íons nas águas de ambos os reservatórios.

A relação entre  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  com o  $(HCO_3^- + SO_4^{2-})$ , Figura 12, é um importante indicativo de dissolução dos minerais calcita, dolomita e gipsita e da troca iônica. Se os pontos se aproximarem da linha 1:1 indica que a dissolução desses minerais é a principal fonte de  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$  para a água, porém, se a troca iônica for um processo determinante os pontos tendem para a direita e abaixo da linha 1:1 devido ao excesso de sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) e bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) indicando troca iônica

direta (Equação 05). Quando os pontos ficam acima da linha 1:1 e tendem para a esquerda, por existir um excesso de cálcio e magnésio em relação ao sulfato e bicarbonato, é um indicativo de troca iônica reversa (Equação 06) (OKIONGBO E DOUGLAS, 2014; BARZEGAR *et al.*, 2018; BOZDAG, 2016; MOSAAD *et al.*, 2019; GUO *et al.*, 2018; AHMED *et al.*, 2012; FISHER E MULLICAN, 1997).

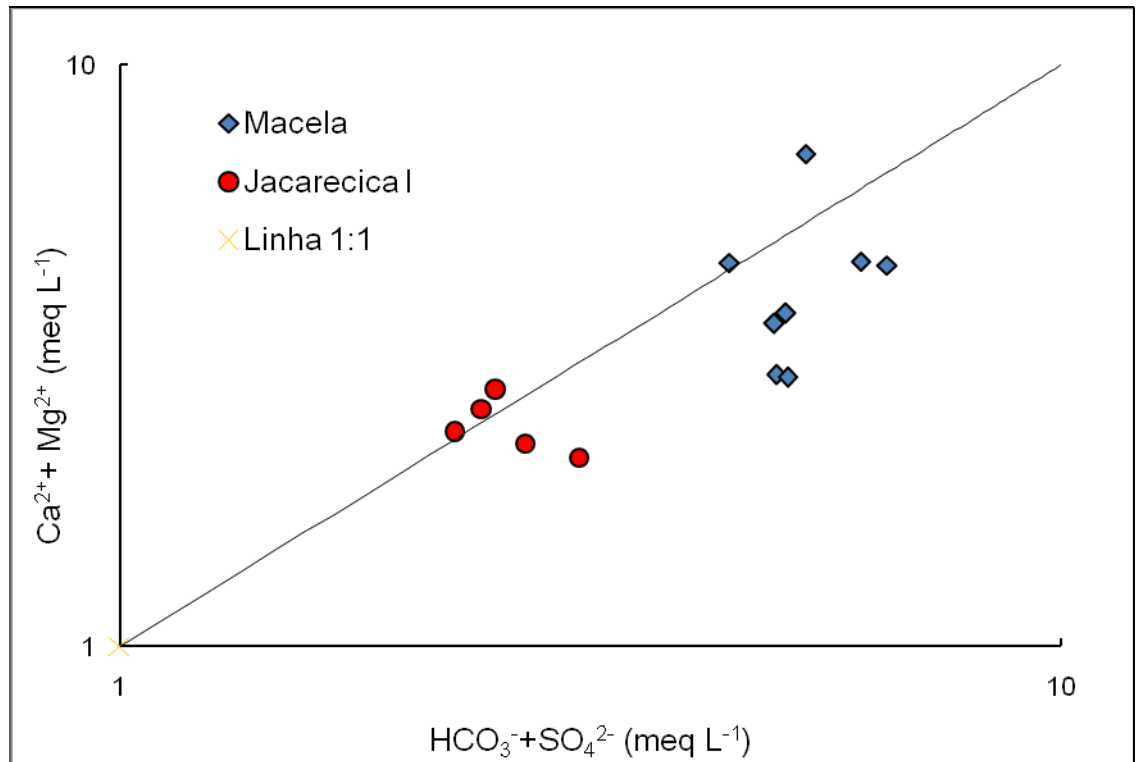


Em relação ao reservatório Jacarecica I, como pode ser observado na Figura 12, a maioria dos pontos se aproximaram da linha 1:1 que é a linha teórica de dissolução da calcita, dolomita e gipsita, sugerindo que o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presentes na água foram derivados predominantemente da dissolução dos minerais carbonatados (calcita e dolomita) e/ou sulfatados (gipsita). Porém, alguns pontos se distanciaram da linha de dissolução indicando que ocorreu o mecanismo de troca iônica, contudo essa não foi a fonte potencial para as concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  neste reservatório.

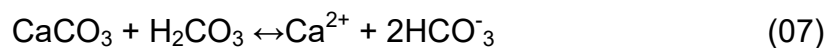
Já para o reservatório Macela foi observado que a maioria dos pontos se encontram abaixo da linha 1:1, indicando que além da contribuição da dissolução dos carbonatos e sulfatos para as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na água, existe a contribuição da troca iônica direta, e por isso, uma fração desses íons é removida da água.

Resultados semelhantes foram obtidos por Guo *et al.*, (2017) e Barzegar *et al.* (2018). Guo *et al.* (2017) observaram para as amostras de água de um rio no Sudoeste da China, que a maioria dos pontos se distribuíram em torno da linha 1:1, e concluíram que os minerais carbonatados e sulfatados foram responsáveis pelas concentrações de cálcio e magnésio na água, e que a troca iônica não teve efeito significativo. Barzegar *et al.* (2018) estudando aquíferos confinados e não confinados na região de Khoy (Irã), observaram que a maioria das amostras dos aquíferos confinados se distribuíram ao longo da linha 1:1, sugerindo a dissolução dos minerais calcita, dolomita e gipsita, enquanto as amostras dos aquíferos não confinados ficaram abaixo da linha 1:1, confirmando a ocorrência do processo de troca iônica.

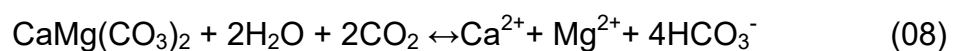
**Figura 12** - Relação entre  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  e  $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  para amostras dos reservatórios Macela e Jacarecica I



A dissolução de minerais carbonatados, especificamente é uma fonte importante dos íons cálcio, magnésio e bicarbonato nas águas (FERNANDES, 2007; MOSAAD *et al.*, 2019; GUO *et al.*, 2018). Em relação à dissolução da calcita, esta ocorre com a liberação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  na proporção 1:2, conforme a equação Equação 07:



Na dissolução da dolomita, acontece à liberação de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  cuja proporção é de 1:4 (Equação 08):

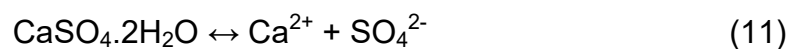


Para avaliar a contribuição destes carbonatos, na composição química da água, foi usada a razão molar entre o  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ . Mosaad *et al.* (2019) explicaram

que quando a razão molar entre o cálcio e o magnésio for inferior a 1,0, predomina a dissolução da dolomita, quando superior a 1,0 indica a contribuição predominante da dissolução da calcita e valores superiores a 2 sinalizam para a contribuição do intemperismo dos silicatos.

Os valores das razões entre  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  para o reservatório Jacarecica I variaram de 0,43 a 7,94 com um valor médio de  $2,86 \pm 2,55$ , sugerindo que  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram originários principalmente, do intemperismo da calcita e dos silicatos. Já para o reservatório Macela, as razões  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  variaram de 0,97 a 3,36 com um valor médio de  $1,52 \pm 0,79$ , evidenciando a contribuição principal dos minerais carbonatados, calcita e dolomita.

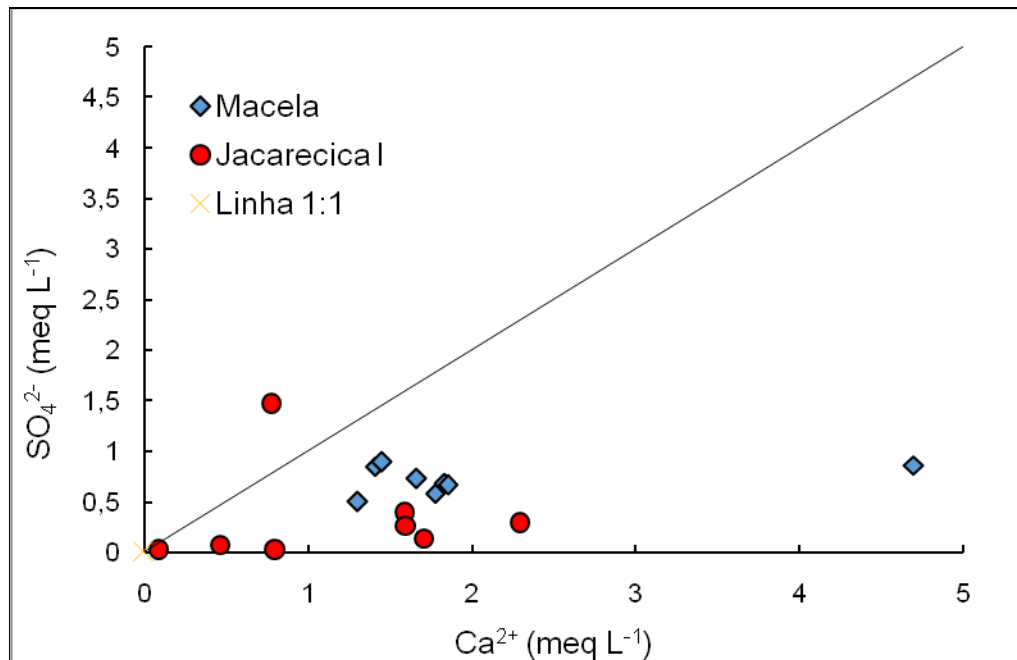
Para determinar a contribuição do mineral sulfatado (gipsita) nas concentrações de cálcio na água de ambos os reservatórios foi plotada a Figura 13, que traz a relação entre o  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . A equação de dissolução da gipsita tem a relação de 1:1 (BARZEGAR *et al.*, 2018; MOSAAD *et al.*, 2019) para os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  de acordo com a Equação 11:



Como ilustrado na Figura 13 quase todas as amostras ficaram abaixo da linha 1:1, sugerindo que a contribuição da gipsita para a concentração de cálcio na água de ambos os reservatórios foi pequena.



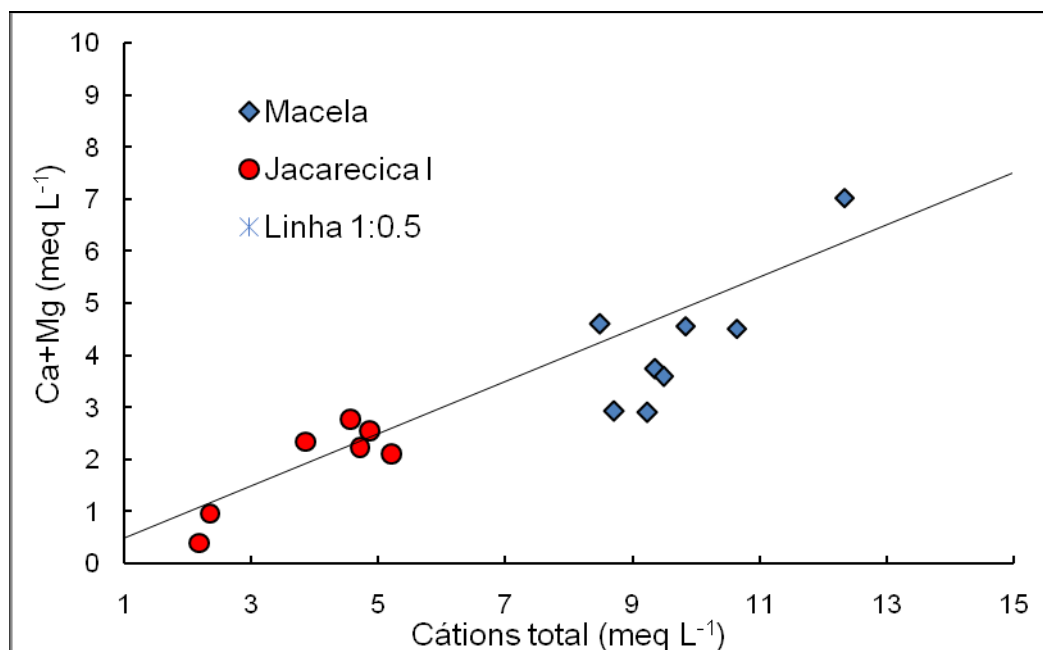
**Figura 13** - Relação entre o  $\text{SO}_4^{2-}$  e o  $\text{Ca}^{2+}$  para amostras dos reservatórios Jacarecica I e Macela



A fim de entender o efeito dos silicatos ricos em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , fez-se uso da relação entre o  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  e cátions totais. A linha 1:0,5 indica a possível dissolução e consequentemente a contribuição desses silicatos para as concentrações desses íons na água dos reservatórios estudados (Figura 14). As amostras do reservatório Jacarecica I se aproximaram da linha 1:0,5 indicando o papel importante desses minerais na liberação  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  para a água do Jacarecica I, contudo para o reservatório Macela algumas amostras se distanciaram da linha 1:0,5 sugerindo que nesse caso, a contribuição dos silicatos na liberação de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  é menos significativa.

Portanto, para cálcio e magnésio destacaram-se como principais processos geoquímicos, a dissolução da dolomita, calcita e de silicatos ricos em cálcio e magnésio, sendo que no caso do reservatório Macela, a dissolução dos silicatos mostrou-se menos significativa.

**Figura 14**—Relação entre o  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  com os cátions total para amostras dos reservatórios Macela e Jacarecica I

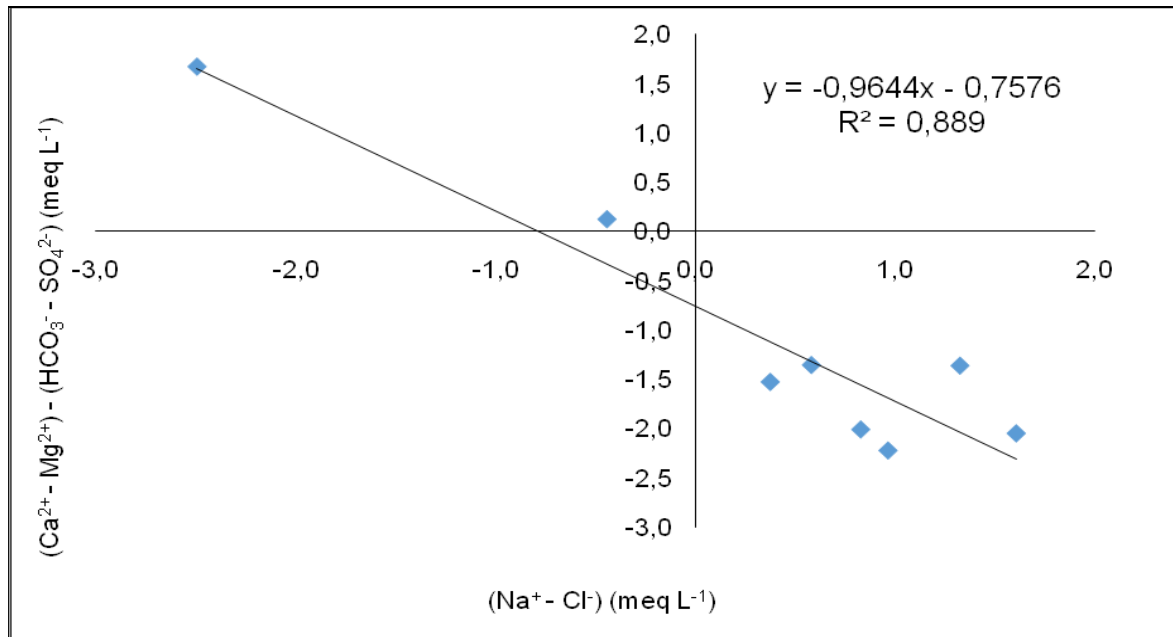


Para confirmar o processo de troca iônica tem sido utilizada a relação entre  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^-)$  e  $(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$  (BARZEGAR *et al.*, 2018; AHMED *et al.* 2012; MOSAAD *et al.*, 2019; REDDY *et al.*, 2012). Essa relação representa o ganho ou perda de sódio relacionada ao cálcio e magnésio resultantes da dissolução da gipsita, calcita e dolomita. Se a troca iônica for um processo geoquímico significativo para o controle da química na água, a relação entre esses dois parâmetros deve ser linear com inclinação negativa de -1,0.

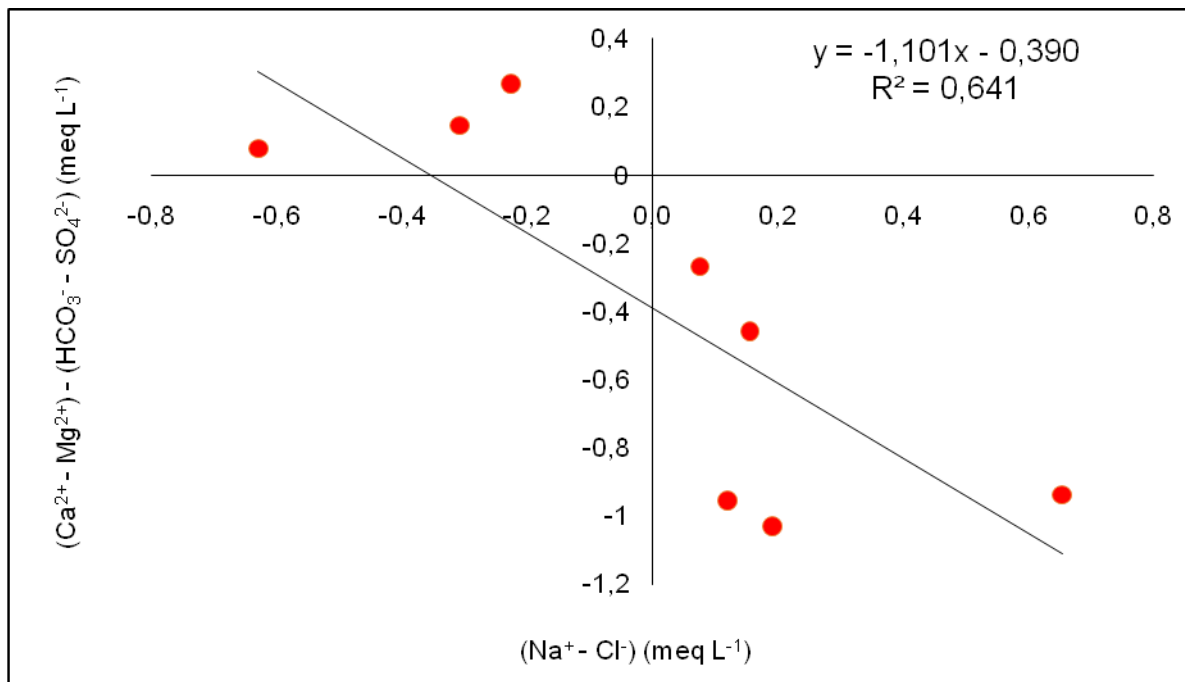
Para as amostras do reservatório Macela (Figura 15) foi observada uma inclinação negativa de -0,964, com um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,889, validando as informações anteriores de que para esse reservatório, a troca iônica é um processo significativo. Para as amostras do Jacarecica I (Figura 16), o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi igual a 0,641 com uma inclinação negativa de -1,101, confirmando que para esse reservatório a troca iônica não é um processo importante.

Resultado semelhante foi encontrado por Wang *et. al.*, (2017) que fizeram a mesma relação para as águas subterrâneas no deserto da China e constataram a predominância da troca iônica, já que as amostras mostraram uma tendência linear com  $R^2$  igual a 0,93 e inclinação negativa de -1,006.

**Figura 15-** Relação do  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  com o  $(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$  para as amostras de água do reservatório Macela



**Figura 16 -** Relação do  $(\text{Ca} + \text{Mg}) - (\text{HCO}_3 + \text{SO}_4)$  com o  $(\text{Na}-\text{Cl})$  para as amostras de água do reservatório Jacarecica I



As fontes antropogênicas, como áreas irrigadas, despejos industriais e domésticos, também podem contribuir significativamente para a composição química das águas dos reservatórios.

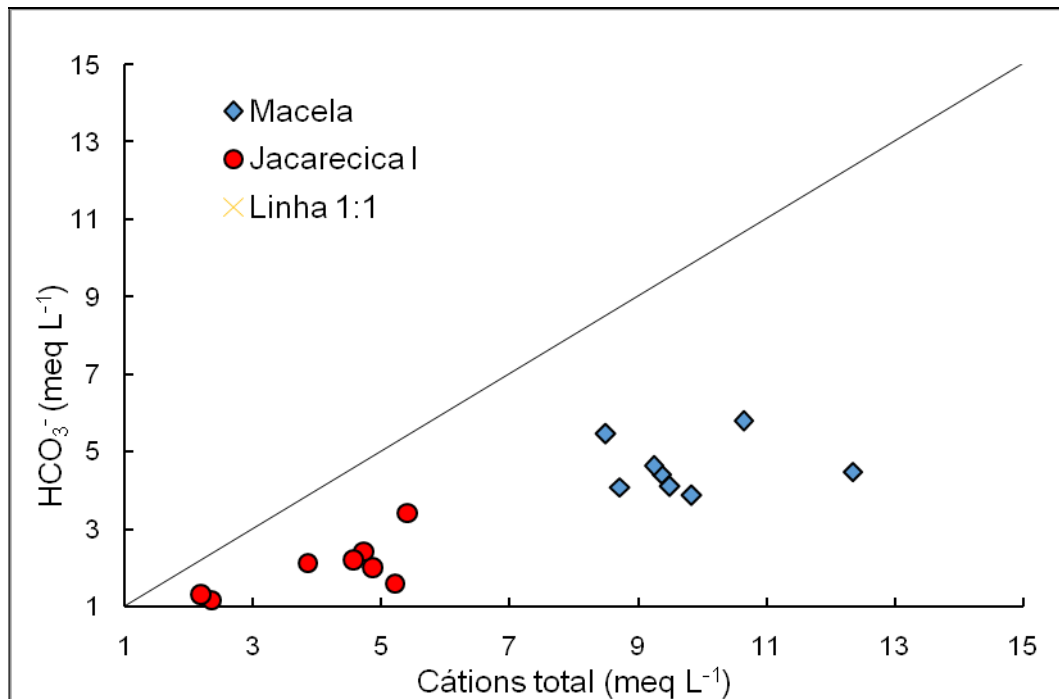
Os impactos antropogênicos têm sido avaliados pela relação entre o  $\text{HCO}_3^-$  com os cátions totais. A linha 1:1 indica o papel importante da dissolução de silicatos e carbonatos para a química da água, quando os pontos se afastam dessa linha sugerem a contribuição de fatores antropogênicos (BARZEGAR *et al.*, 2018).

A Figura 17 sugere a existência de impactos antropogênicos nos reservatórios Jacarecica I e Macela, que podem ter influenciado nas características químicas de suas águas. Esses reservatórios foram construídos para dar suporte à agricultura irrigada e até hoje esse é o principal uso de suas águas, principalmente o Jacarecica I. Impactos de áreas agrícolas sobre sistemas hidrológicos têm sido extensamente reportada em todo o mundo e em muitos casos, contribuindo para a salinização de reservatórios (MERCHÁN *et al.*, 2015).

No entorno dos reservatórios existem duas áreas agrícolas que usam a água dos reservatórios para a irrigação, uma área de 55,5 ha que é irrigada com água do Macela e uma área de 252 ha que é irrigada com água do Jacarecica I. Como sugere a Figura 17, os reservatórios já podem estar sendo impactados pelo retorno do fluxo da irrigação, que leva ao aumento do intemperismo na área adjacente, contribuindo para o aumento da velocidade de salinização. Sena (2017) estudou o reservatório Macela durante o período de 2004 a 2014, e mostrou que como consequência do elevado aporte de nitrogênio e fósforo, o reservatório se caracteriza como um ambiente hipereutrofizado.

Resultado semelhante foi encontrado por Barzegar *et al.* (2018) que ao analisar 54 amostras de águas subterrâneas na região de Khoy, Noroeste do Irã, fizeram uso da relação entre  $\text{HCO}_3^-$  e Cátions totais para avaliar o efeito das atividades antrópicas para o aquífero confinado e não confinado. Concluíram que ambos os aquíferos sofreram influências da ação do homem.

**Figura 17** - Relação do  $\text{HCO}_3^-$  com os cátions total para as amostras dos reservatórios Macela e Jacarecica I



### 5.3 MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA

Com a modelagem hidrogeoquímica foi possível calcular o balanço químico entre os minerais e a água, permitindo prever os diferentes processos geoquímicos, bem como as fontes que controlam as concentrações dos íons na água, tais como dissolução, precipitação e troca catiônica.

O conhecimento do índice de saturação (IS) é importante para prever as reações entre a água e os minerais. Com a modelagem também é possível calcular os IS, usando apenas os resultados da composição químicos, sem a necessidade de amostragem da fase sólida e análise mineralógica (BARZEGAR *et al.*, 2018; AHMED *et al.*, 2012).

Em relação a uma fase mineral específica, um  $\text{IS} < -0,05$  indica estado de subsaturação (com tendência a dissolução) e um  $\text{IS} > 0,05$  corresponde á supersaturação (com tendência a precipitação), enquanto um IS entre  $-0,05$  e  $+0,05$  denota um estado de equilíbrio, ou seja, condições de saturação (PARKHURST; APPELO, 2013).

Na modelagem geoquímica inversa uma amostra inicial interage com as fases minerais levando a obtenção da composição química de uma amostra final. Deste modo na modelagem dos reservatórios foram testados vários pares de amostras (inicial – final) e com base na geologia da região foram usados como fases minerais, calcita, dolomita, gipsita, halita, biotita, k-feldspato, plagioclásio e haloisita, e considerado ainda, processos de trocas iônicas, como sugerido pelas razões iônicas.

#### 5.3.1 Modelagem inversa para o reservatório Jacarecica I

Neste trabalho, os resultados aqui apresentados e discutidos referem-se à simulação usando como amostra inicial os dados de novembro de 2013 e como amostra final os dados de novembro de 2018. Esse par de amostras gerou resultados mais concordantes com o que foi previsto pelas razões iônicas e mais consistente com o intervalo de estudo do reservatório. A modelagem gerou sete modelos e as fases minerais haloisita e o plagioclásio foram inseridas, porém o programa indicou que elas não tiveram contribuição significativa para as características químicas da água por esse motivo não aparecem nas Tabelas 6 e 7.

A Tabela 6 mostra os valores dos índices de saturação (IS), gerados pelo PHREEQC, em relação aos principais minerais, calcita, dolomita, gipsita e halita. Como pode ser visto, os minerais apresentaram o mesmo comportamento de subsaturação para a gipsita e a halita, indicando que esses minerais permanecem dissolvidos na água.

Comportamento semelhante de dissolução desses dois minerais Santiago (2010) obteve em seu estudo nas águas dos poços 2, 3, 4, 5, 6 e 7 em Caucaia no Estado do Ceará em um mesmo ambiente semiárido.

Os minerais carbonatados, calcita e dolomita, apresentaram variações entre a supersaturação e a subsaturação, com dissolução na amostra de novembro de 2013 e precipitação na amostra de novembro de 2018 (Tabela 6). Wang *et al.*, (2017) encontraram variações entre a dissolução e precipitação para os minerais calcita e dolomita em águas subterrâneas para uma região árida no deserto da China.

Carneiro (2013) explica que eventos de supersaturação podem ocorrer em função da atuação de dois processos: o contato dessas águas com rochas

carbonáticas, durante um intervalo de tempo suficiente para supersaturá-las e a evapotranspiração, causando um aumento na concentração dos íons.

A halita, para todas as simulações, apresentou-se subsaturada, o que explica as elevadas concentrações de sódio na água do reservatório. De acordo com Santiago (2010) e Merchán (2015) a halita possui uma tendência de sempre está dissolvida na água.

**Tabela 6** - Índices de saturação calculados para os principais minerais para águas superficiais do reservatório Jacarecica I

Fases	Nov. 2013	Nov. 2018
Calcita	-1,13	0,49
Dolomita	-1,54	1,45
Gipsita	-4,76	-3,98
Halita	-7,35	-6,81

Na Tabela 7 são mostrados os valores de transferência de mol como resultado da modelagem inversa, os valores positivos indicam entrada de massa na água (dissolução) e os valores negativos representam a saída de massa da água (precipitação).

A halita possui comportamento constante para todos os modelos, estando sempre dissolvida no período estudado, evidenciando sua contribuição para as concentrações de sódio e cloreto na água. Como pode ser observado na Tabela 7, existe a troca iônica entre o cálcio ( $\text{CaX}_2$ ) e sódio ( $\text{NaX}$ ), porém a contribuição da calcita ( $68 \text{ mol L}^{-1}$ , modelo 4), foi mais relevante para as concentrações de cálcio do que a troca iônica ( $0,00061 \text{ mol L}^{-1}$ ). Isso corrobora com as razões iônicas que indicaram que para água do reservatório Jacarecica I a troca iônica não é um processo relevante. Também pode-se verificar que as concentrações de sódio deriva, principalmente, da dissolução da halita ( $0,00028 \text{ mol L}^{-1}$ ) do que da troca iônica ( $0,0012 \text{ mol L}^{-1}$ ).

O índice de saturação mostrou uma variação, em relação à dissolução e precipitação, da calcita e dolomita, o que foi validado pelos resultados da transferência de mol, onde os dois minerais apresentaram valores positivos e negativos. A dissolução da calcita ( $68 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi superior a dolomita ( $0,0013 \text{ mol L}^{-1}$ ), confirmando os resultados da razão molar entre o cálcio e magnésio, que mostrou que a dissolução da calcita foi o processo predominante nas águas do reservatório Jacarecica I.

A biotita também possui um comportamento variado de precipitação e dissolução, o que chama a atenção é que no modelo 4 o mineral está muito dissolvido na água ( $23 \text{ mol L}^{-1}$ ). O que pode ser uma das explicações para o aumento das concentrações de magnésio que foi  $3,84 \text{ mg L}^{-1}$  em novembro de 2013 e passou para  $19,95 \text{ mg L}^{-1}$  em novembro de 2018 (Tabela 5).

A transferência de mol mostrou a contribuição do K-feldspato para as concentrações de potássio para a água desse reservatório, como constatado pelas razões iônicas. Mas observa-se também uma participação significativa da biotita.

A gipsita apresentou no modelo 4 um comportamento diferente dos demais modelos, porém o que se observa é que na maioria, a gipsita está precipitada com um valor baixo ( $0,000026 \text{ mol L}^{-1}$ ) e que quando ela está dissolvida o valor é insignificante ( $0,0000061 \text{ mol L}^{-1}$ ), desse modo a sua contribuição não é significativa.

De maneira geral, os resultados da modelagem para o reservatório Jacarecica I são concordantes com as razões iônicas e trazem informações complementares a estas. A modelagem confirmou que o intemperismo da calcita, biotita e K-feldspato foram a origem principal do  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  e  $\text{HCO}_3^{-}$ . A modelagem ainda mostrou que a dissolução da gipsita, e a troca iônica não são fatores predominantes para as concentrações dos íons na água do reservatório.



**Tabela 7** - Resultados da modelagem geoquímica inversa, para as águas do reservatório Jacarecia I, usando o PHREEQC\*

Modelo	Calcita	CaX <sub>2</sub>	Gipsita	Dolomita	Halita	Feldspato-K	NaX	Biotita
1	+1.9 x10 <sup>-4</sup>	+1.4x10 <sup>-4</sup>	-1.4x10 <sup>-6</sup>	+1.4x10 <sup>-4</sup>	+1.5x10 <sup>-3</sup>	+1.4x10 <sup>-5</sup>	-2.8x10 <sup>-4</sup>	+1.7x10 <sup>-4</sup>
2	x	+1.4x10 <sup>-4</sup>	-1.4x10 <sup>-6</sup>	+3.3x10 <sup>-4</sup>	+1.5x10 <sup>-3</sup>	+7.9x10 <sup>-5</sup>	-2.8x10 <sup>-4</sup>	+1,0x10 <sup>-4</sup>
3	-3.1x10 <sup>-4</sup>	+1.4x10 <sup>-4</sup>	-1.4x10 <sup>-6</sup>	+6.4x10 <sup>-4</sup>	+1.5x10 <sup>-3</sup>	+1.8x10 <sup>-4</sup>	-2,8x10 <sup>-4</sup>	x
4	+6.8x10 <sup>+1</sup>	x	+6.1x10 <sup>-6</sup>	-6.8x10 <sup>+1</sup>	+1,9x10 <sup>-3</sup>	-2.3x10 <sup>1</sup>	x	+2,3x10 <sup>1</sup>
5	+2.4x10 <sup>-4</sup>	+1.4x10 <sup>-4</sup>	-1.4x10 <sup>-6</sup>	+9.4x10 <sup>-5</sup>	+1.5x10 <sup>-3</sup>	x	-2.8x10 <sup>-4</sup>	+1.8x10 <sup>-4</sup>
6	-9.9x10 <sup>-4</sup>	+1.4x10 <sup>-4</sup>	-1.4x10 <sup>-6</sup>	+1.3x10 <sup>-3</sup>	+1.5x10 <sup>-3</sup>	+4.1x10 <sup>-4</sup>	-2.8x10 <sup>-4</sup>	-2.2x10 <sup>-4</sup>
7	+3.3x10 <sup>-4</sup>	+1.4x10 <sup>-4</sup>	-1.4x10 <sup>-6</sup>	x	+1.5x10 <sup>-3</sup>	-3.1x10 <sup>-5</sup>	-2.8x10 <sup>-4</sup>	+2.1x10 <sup>-4</sup>

\*Base de dados termodinâmica utilizada: PHREEQC.dat.Os valores de transferência de mols estão em mol L<sup>-1</sup>.(+) entrada de massa na água, (-) saída de massa da água.

### 5.3.2 Modelagem inversa para o reservatório Macela

Para o reservatório Macela são apresentados e discutidos aqui, os resultados da simulação considerando como amostra inicial os dados de junho de 2013 e como amostra final os dados de agosto de 2018. Nesta modelagem foram gerados 34 modelos, mas apenas 9 modelos foram selecionados por serem mais concordantes com o que foi previsto pelas razões iônicas.

Na Tabela 8 estão inseridos os índices de saturação calculados pelo PHREEQC para os principais minerais. A calcita e a dolomita variaram entre subsaturação (dissolução) em junho/2013 para supersaturação (precipitação) em agosto/2018. Resultados similares foi encontrado por Cruz (2016) que analisando as águas minerais subterrâneas do Parque Saltares no Rio de Janeiro e identificou uma tendência de subsaturação e supersaturação dos minerais carbonatados, calcita e dolomita, no período de 10 meses do estudo. A halita e a gipsita apresentaram-se subsaturada em todas as simulações.

É importante observar que em relação ao IS, o comportamento dos minerais halita, gipsita, calcita e dolomita, foram semelhantes nos dois reservatórios.

**Tabela 8** - Índices de saturação calculados para os principais minerais para águas superficiais do reservatório Macela

Fases	Jun. 2013	Ago. 2018
Calcita	-0,34	0,79
Dolomita	-0,35	1,73
Gipsita	-2,49	-2,40
Halita	-6,34	-6,30

Na Tabela 9 são apresentados os resultados de transferência de mol, obtidos na modelagem inversa, para os 9 modelos selecionados, valores positivos indicam dissolução e valores negativos a precipitação.

A modelagem inversa comprovou que ocorreu a dissolução do mineral K-feldspato ( $110 \text{ mol L}^{-1}$ ), validando o resultado previsto pelas razões iônicas, que sugeriram o K-feldspato como a principal origem do potássio para a água desse reservatório. A halita encontra-se dissolvida para a grande maioria dos modelos

gerados pelo PHREEQC, evidenciando a sua contribuição predominante para o sódio da água.

Machado *et al.* (2014) encontraram resultados semelhantes em relação ao K-feldspato e a halita, associando a dissolução dos minerais para as concentrações de potássio e cloreto, respectivamente, nas águas do Aquífero superior e Médio na Chapada de Araripe no Ceará.

Para os minerais carbonatados verifica-se que a dissolução da dolomita ( $320 \text{ mol L}^{-1}$ ) tem maior contribuição para as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  do que a dissolução da calcita ( $72 \text{ mol L}^{-1}$ ), confirmando os resultados da razão molar  $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$ , que indicaram a dissolução da dolomita como a principal fonte de cálcio para a água do reservatório Macela. Ficou também evidente, que a dissolução da gipsita ( $0,00029 \text{ mol L}^{-1}$ ) tem contribuição pouco significativa para o cálcio da água.

A modelagem mostrou que a contribuição da biotita ( $3,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) para as concentrações de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^{+}$  foi muito menor que a dolomita ( $320 \text{ mol L}^{-1}$ ) e K-feldspato ( $110 \text{ mol L}^{-1}$ ), respectivamente.

A troca iônica entre o  $\text{Na}^{+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  ocorreu em quase todos os modelos. Durante o processo de troca iônica o  $\text{NaX}$  ( $6,2 \times 10^{-4}$  a  $8,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) foi dissolvido, enquanto o  $\text{CaX}_2$  ( $-4,5 \times 10^{-4}$  a  $-3,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) foi removido, levando a um aumento da concentração do  $\text{Na}^{+}$ . A modelagem evidencia, portanto, o processo de troca iônica direta, onde o  $\text{Ca}^{2+}$  da água é trocado pelo sódio das argilas ( $\text{NaX}$ ), resultando na formação do  $\text{CaX}_2$  (valores negativos) e liberação do  $\text{Na}^{+}$ .

**Tabela 9** - Resultados da modelagem geoquímica inversa, para as águas do reservatório Macela, usando o PHREEQC\*

Modelo	Calcita	CaX <sub>2</sub>	Gipsita	Dolomita	Halita	K-Feldspar	NaX	Biotita
1	+2.0x10 <sup>-2</sup>	-4.5x10 <sup>-4</sup>	+5.0x10 <sup>-5</sup>	-1.9x10 <sup>-2</sup>	-4.4x10 <sup>-4</sup>	-6.7x10 <sup>-3</sup>	+8.9x10 <sup>-4</sup>	+6.3x10 <sup>-3</sup>
2	-3.5x10 <sup>-4</sup>	x	+5.0x10 <sup>-5</sup>	+5.1x10 <sup>-4</sup>	-3.3x10 <sup>-3</sup>	x	+7.0x10 <sup>-4</sup>	-3.3x10 <sup>-4</sup>
3	+7.2x10 <sup>1</sup>	-4.2x10 <sup>-4</sup>	+1.8x10 <sup>-4</sup>	-7.2x10 <sup>1</sup>	+1.8x10 <sup>-3</sup>	-2.4x10 <sup>1</sup>	+8.3x10 <sup>-4</sup>	+2.4x10 <sup>-1</sup>
4	-3.2x10 <sup>2</sup>	x	-5.0x10 <sup>-4</sup>	+3.2x10 <sup>2</sup>	-9.6x10 <sup>-3</sup>	+1.1x10 <sup>2</sup>	x	-1.1x10 <sup>2</sup>
5	-1.6x10 <sup>-4</sup>	-3.4x10 <sup>-4</sup>	+5.0x10 <sup>-5</sup>	+6.2x10 <sup>-4</sup>	x	X	+6.8x10 <sup>-4</sup>	-3.5x10 <sup>-4</sup>
6	+1.1x10 <sup>1</sup>	-3.5x10 <sup>-4</sup>	+6.9x10 <sup>-5</sup>	-1.1x10 <sup>1</sup>	-3.2x10 <sup>-4</sup>	-3.6x10 <sup>0</sup>	+7.0x10 <sup>-4</sup>	+3.6x10 <sup>0</sup>
7	+2.9 x10 <sup>1</sup>	-3.1x10 <sup>-4</sup>	x	+2.9x10 <sup>1</sup>	-1.2x10 <sup>-3</sup>	+9.5x10 <sup>0</sup>	+6.2x10 <sup>-4</sup>	-9.5x10 <sup>0</sup>
8	+4.6 x10 <sup>-2</sup>	-3.4x10 <sup>-4</sup>	+5.0x10 <sup>-5</sup>	x	+3.2x10 <sup>-4</sup>	-2.1x10 <sup>-4</sup>	+6.8x10 <sup>-4</sup>	-1.5x10 <sup>-5</sup>
9	+8.4 x10 <sup>-4</sup>	-3.4x10 <sup>-4</sup>	+5.0x10 <sup>-5</sup>	-3.8x10 <sup>-4</sup>	+3.2x10 <sup>-4</sup>	-3.3x10 <sup>-4</sup>	+6.8x10 <sup>-4</sup>	-1.7x10 <sup>-5</sup>

\*Base de dados termodinâmica utilizada: PHREEQC.dat. Os valores de transferência de mols estão em mol L<sup>-1</sup>.(+) entrada de massa na água, (-) saída de massa da água.

## 6 CONCLUSÕES

As amostras do reservatório Jacarecica I apresentaram menores concentrações iônicas em relação às amostras do reservatório Macela, com valores médios de sólidos totais dissolvidos de 245,3 mg L<sup>-1</sup> e 747,4 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A abundância iônica nos dois reservatórios seguiu a seguinte ordem: Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. De acordo com a resolução CONAMA 357/2005 e com base nos valores médios dos sólidos totais dissolvidos, a água do reservatório Jacarecica I foi classificada como doce e a do reservatório Macela como água salobra.

O diagrama de Piper mostrou que as classes de águas são semelhantes nos dois reservatórios para as oito campanhas amostrais. Em relação aos cátions, a maioria das águas foram classificadas como sódicas e uma menor parte como mista. Para os ânions, predominou águas cloretadas e mistas, apenas uma amostra de cada reservatório foi classificada como bicarbonatada.

No diagrama de Gibbs as amostras dos reservatórios Jacarecica I e Marcela ocuparam a região do domínio do intemperismo, indicando que a interação água – rocha é o principal mecanismo que controla a geoquímica dos constituintes iônicos dissolvidos.

Com base nas razões iônicas foi possível inferir que os principais processo hidrogeoquímicos que controlam as características químicas da água foram a dissolução dos minerais halita, calcita e K-feldspato, para reservatório Jacarecica I e para o reservatório Macela, a dissolução da halita, dolomita, K-feldspato, com uma contribuição significativa do processo de troca iônica direta.

Os índices de saturação, calculados usando o PHREEQC, mostraram que para os dois reservatórios, no período de estudo a halita e gipsita permaneceram dissolvidas, enquanto a calcita e a dolomita alternaram entre a dissolução e a precipitação.

Os resultados da modelagem geoquímica inversa, determinados usando o PHREEQC, validaram os processos hidrogeoquímicos deduzidos para os dois reservatórios, a partir das razões iônicas. Pela modelagem foi possível também identificar que as principais diferenças hidrogeoquímicas entre os reservatórios, estão associadas á contribuição significativa da biotita, para as contrações do

magnésio na água do Jacarecica I e ao processo de troca iônica direta para as concentrações de cálcio e sódio na água do reservatório Macela.

Existem evidências que nos dois reservatórios, já ocorrem impactos antropogênicos relacionados às atividades de agricultura irrigada, demandando um melhor manejo dessas áreas para minimizar o problema de salinização das águas.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, M.A.; SAMIE, S. G. A; BADAWY, H. A. Factors controlling mechanisms of groundwater salinization and hydrogeochemical processes in the Quaternary aquifer of the Eastern Nile Delta, Egypt. **Environmental Earth Sciences**, v. 68, p. 369-394, 2013.
- ALBAREDE, F. **Geoquímica: uma introdução**. Tradução Fabio R. Dias de Andrade. São Paulo. Oficina de Textos. 400 p., 2011.
- ALENCAR, N. R. O.; LIMA, M. H. R.; SILVA, E. L.; MONTEIRO, A. S. C.; ALVES, J. P. H. Processos hidrogeoquímicos envolvidos na salinização de reservatórios do estado de Sergipe, Nordeste do Brasil. In: XIV Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste, 2018, Maceió. **Anais**. Maceió, 2018.
- Alves, J. P. H. **Caracterização das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no Estado de Sergipe**. Aracaju. Infographics, 52 p., 2012.
- ALVES, J. P. H.; FONSECA, L. C.; CHIELLE, R. S. A.; MACEDO, L. C. B. Monitoring water quality of the Sergipe River basin: Na evaluation using multivariate data analysis. **RBRH- Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 23 e 27, 2018.
- APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. American Water Works Association, Water Environment Federation. 22 ed. Washington, 2012.
- APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. A. A. Balkema Publishers. Amsterdam. 2005.
- ARAGÃO, D. M. **Adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argilas cauliniticas natural e argila natural contendo montmorilonita**. 2012. 77 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.
- BARISON, M. R. **Estudo Hidrogeoquímico da Porção Meridional do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo**. 2003. 158 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, São Paulo, 2003.

BARZEGAR, R.; MOGHADDAM, A.; NAZEMI, A. H.; ADAMOWSKI, J. Evidence for the occurrence of hydrogeochemical processes in the groundwater of Khoy plain, northwestern Iran, using ionic ratios and geochemical modeling. **Environmental Earth Sciences**. v.77, n. 597, p. 1-17, Aug. 2018.

BASTIA, F.; EQUENUDDIN, SK. MD. Chemical weathering and associated CO<sub>2</sub> consumption in the Mahanadi river basin, India. **Journal Of Asian Earth Sciences**, v. 174, p.218-231, Maio 2019.

BOMFIM, L. F. C.; COSTA, V. G.; BENVENUTI, S. M. P. **Projeto Cadastro da Infra-Estrutura Hídrica do Nordeste: Estado de Sergipe. Diagnóstico do Município de Itabaiana**. Aracaju. CPRM, 2002.

Bozdağ, A. Assessment of the hydrogeochemical characteristics of groundwater in two aquifer systems in Çumra Plain, Central Anatolia. **Environmental Earth Sciences**. V.75, p.674-689, 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acesso em: 10 março de 2020.

CARNEIRO, F. A. **Modelagem hidrogeoquímica do sistema aquífero pelito-carbonático existente no CNPMS da Embrapa Sete Lagoas/MG – Brasil**. 2013. 342 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

CHRISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia**. 2ª ed., São Paulo, Edgar Blucher, 1980.

CRUZ, I. F. D. **Modelagem hidrogeoquímica das águas minerais do parque Salutaris, Paraíba do Sul, RJ**. 2016. 123 p. Dissertação (Mestrado em Geociência) –Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.

DNOCS - Departamento Nacional de Obras Contra as Secas. **Ficha técnica operacional do açude**. CEST – Coordenadoria Estadual de Sergipe. Aracaju, 2014.

DREVER, J.I. **The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments**. 3ª ed., New Jersey, Prentice Hall, 436 p. 1997.



EYANKWARE, M. O.; ALEKE, C. G.; SELEMO, A. O. I.; NNABO, P. N. Hydrogeochemical studies and suitability assessment of groundwater quality for irrigation at Warri and environs., Niger delta basin, Nigeria. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 10, p. 293 - 303, Abr. 2020.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3ª ed., Rio de Janeiro, Editora Interciência, 790 p. 2011.

FENZL, N. Introdução a Hidrogeoquímica. Belém, 1ª ed., Universidade do Pará. Editora universitária UFPA, 189 p. 1986.

FERNANDES, M. A. B. **Análise estatística R-modal e modelo geoquímico inverso no estudo da qualidade da água subterrânea na região metropolitana de Fortaleza – CE**. 2007. 121 p. Tese (Doutorado em física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

FISHER, R. S. e MULICAN, W. F. Hydrogeochemical evolution of sodium-sulphate and sodium-chloride ground water desert, Trans-Pecos, **Journal Hydrogeol**, Texas, USA. v. 10, p. 455–474, 1997.

FONTES, A. L.; CORREIA, A. L. F. Agricultura e meio ambiente na sub-bacia do Rio Jacarecica (SE). In: Encontro de Geógrafos da América Latina, 2009, Montevideu. **Anais**. Montevideu: Imprensa Gega, v. 1, p. 148 – 163, 2009.

GARCIA, H. L.; GARCIA, C. A. B.; MELO, A. P. S.; SILVA, V. L. Índices de qualidade da água dos reservatórios de Sergipe. In: XIV Safety, Health and Environment World Congress, Cubatão, 2014. **Anais**. Cubatão, p. 105-108, 2014.

GIBBS, R. J. Mechanisms controlling world water chemistry. **Science: New Series**, v. 170, n. 3962, p. 1088-1090, 1970.

GOMES, M. C. R.; CAVALCANTE, I. N. Análise geoquímica das águas subterrâneas de Fortaleza, Ceará – Brasil. **Revista Águas Subterrâneas**, Fortaleza, v. 29, n. 1, p. 42 – 59, 2015.

GOPAL, V.; ACHYUTHAN, H.; JAYAPRAKASH, M. Hydrogeochemical characterization of Yercaud lake southern India: Implications on lake water chemistry through multivariate statistics. **Journal Acta Ecologica Sinica**, v. 38, n. 3, p. 200-209, 2018.

GÜLER, C.; THYNE, G. D. Hydrologic and geologic factors controlling surface and groundwater chemistry in Indian Wells-Owens Valley area, southeastern California, USA. **Journal of Hydrology**, v. 285, n. 1-4, p. 177-198, 2013.

GUO, J.; ZHOU, X.; WANG, L.; ZHANG, Y.; SHEN, X.; ZHOU, H.; YE, S.; FANG, B. Hydrogeochemical characteristics and sources of salinity of the springs near Wenquanzhen in the eastern Sichuan Basin, China. **Journal hydrogeology**, v. 26, p. 1137-1151, 2018.

GUO, H. e WANG, Y. Hydrogeochemical processes in shallow quaternary aquifers from the northern part of the Datong Basin, China. **Applied Geochemistry**, v.19, p.19-27, 2004.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. Available from: <<http://censo2010.ibge.gov.br>>. Access on: 10, nov. 2019.

LAMBRAKIS, N. Multicomponent heterovalent chromatography in aquifers. Modelling salinization and freshening phenomena in field conditions. **Journal of Hydrology**, v. 323, n. 1-4, p. 230-243, 2005.

LAMBRAKIS, N. J. The impact of human activities in the Malia coastal área (Creta) on groundwater quality. **Chemical Geology**, v.36, p. 87-92, 1998.

LEDESMA-RUIZ, R.; PASTÉN-ZAPATA, E.; PARRA, R.; HARTER, T.; MAHLKNECHT, J. Investigation of the geochemical evolution of groundwater under agricultural land: A case study in northeastern Mexico. **Journal of Hydrology**, v. 521, p. 410-423, 2014.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3ª ed., Campinas, São Paulo: Editora Átomo, 640 p. 2010.

MACHADO, C. J. F.; SANTIAGO, M. M. F.; MENDONÇA, L. A. R.; FRISHKORN, H.; MENDES FILHO, J. Hidrogeoquímica como indicador de interconexão entre aquíferos na chapada do Araripe utilizando o aplicativo PHREEQC. **Revista Águas Subterrâneas**, v. 18, n. 1, p. 79-87, 2014.

MAHMOUD, S. M. A. W.; ESSAM, A. M.; EL-SAYED, M. I.; M'NIF, A.; SILLANPÄÄ, M. Crystallization sequence during evaporation of a high concentrated brine involving the system Na–K–Mg–Cl–SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O. **Desalination**, v. 355, n. 1, p. 11-21, 2015.

MAHMOUD, S. M.; WAHED, A.; MOHAMED, E.A.; EL-SAYED, M.I.; M'NIF, A.; SILLANPA, M. Hydrogeochemical processes controlling the water chemistry of a closed saline Lake Located in Sahara Desert: Lake Qarun, Egypt. **Aquatic Geochemistry**, v. 21, n. 1, p. 31–57, 2015.

MARQUES, E. D.; SILVA-FILHO, E. V.; SOUZA, G. V. C.; GOMES, O. V. O. Controle hidrogeoquímico e origem da carga dissolvida das águas da bacia do rio São João: abordagem sobre as variações sazonais. **RVQ - Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 5, ISSN: 1984-6835, 2017.

MERCHÁN, D.; AUQUÉ, L. F.; ACERO, P.; GIMENO, M. J.; CAUSAPÉ, J. Geochemical processes controlling water salinization in an irrigated basin in Spain: Identification of natural and anthropogenic influence. **Science of the Total Environment**, v. 502, p. 330-343, 2015.

MOHAMED, E. A.; EL-KAMMAR, A. M.; YEHIA, M. M.; ABU SALEM, H. S. Hydrogeochemical evolution of inland lakes' water: A study of major element geochemistry in the Wadi El Raiyan depression, Egypt. **Journal of Advanced Research**, v. 6, p. 1031-1044, 2015.

MOORE, S. J.; BASSETT, R. L.; LIU, B.; WOLF, C. P.; DOREMUS, D. Geochemical Tracers to Evaluate Hydrogeologic Controls on River Salinization. **Ground Water**, v. 46, n. 3, p. 489-501, 2008.

MOSAAD, S.; EL ADD, E. S.; KEHEW, A. E. Integration of geochemical data to assess the groundwater quality in a carbonate aquifer in the southeast of Beni-Suef city, Egypt. ELSEVIER. **Journal of African Earth Sciences**, v. 158, p. 558-570, 2019.

MUDZIELWANA, R.; GITARI, M. W.; AKINYEMI, S. A. ; TALABI, A. O.; NDUNGU, P. Hydrogeochemical characteristics of arsenic rich groundwater in Greater Giyani Municipality, Limpopo Province, South Africa. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 10, p. 336-342, Abr. 2020.

NETHONONDA, V. G.; ELUMALAI, V.; RAJMOHAN, N. Irrigation return flow induced mineral weathering and ion exchange reactions in the aquifer, Luvuvhu catchment, South Africa. **Journal of African**, v. 149, p.517-528, Jan. 2019.

OKIONGBO, K. S. e DOUGLAS, R. K. Evaluation of major factors influencing the geochemistry of groundwater using graphical and multivariate statistical methods in Yenagoa city, Southern Nigeria. **Applied Water Science**, v. 5, p. 27-37, 2015.

PARAHYBA, R. B. V.; SANTOS, M. C.; ROLIM NETO, F. C.; JACOMINE, P. K. T. Pedogênese de planossolos em topos sequência do agreste Pernambucano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1991-2000, 2010.

PETALAS, C.; LAMBRAKIS, N. Simulation of intense salinization phenomena in coastal aquifers: the case of the coastal aquifers of Thrace. **Journal of Hydrology**, v. 324, n. 1-4, p. 51-64, 2005.

PICHAIAH, S.; KUMAR, G. R. S.; SRINIVASAMOORTHY, K.; SARMA, V. S. Hydrochemical characterization and quality assessment of Groundwater in TirupTaluk, Tamil Nadu, India: Emphasis on irrigation utility. **Journal of Academia and Industrial Research**, v. 1, n. 12, p. 805-812, 2013.

PLUMMER, L. N. Geochemical modeling: A comparison of forward and inverse methods. In: HITCHON, B.; WALLICK, E. I. Proceedings Canadian/American Conference on Hydrogeology - Practical Applications of Ground Water Geochemistry. Banff, Alberta, Canada: **National Water Well Association**, 1984.

PROMMER, H.; BARRY, D. A.; DAVIS, G. B. Modelling of physical and reactive processes during biodegradation of a hydrocarbon plume under transient groundwater flow conditions. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.59, p.113-131, 2002.

REDDY, A. G. S.; SAIBABA, B.; SUDARSHAN, G. Hydrogeochemical characterization of contaminated ground water in Patancheru industrial area, southern India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, p.3557–3576, 2012.

SANTIAGO, R. N. S. **Processos hidrogeoquímicos em águas subterrâneas no cristalino em Caucaia/CE. Contribuição da modelagem inversa através do PHREEQC**. Dissertação (Mestrado em Física) – 2010, 78 p. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

SANTOS, R. A; MARTINS, A. A; NEVES, J. P; LEAL, R. A. **Geologia e recursos minerais do estado de Sergipe**: Texto Explicativo de mapa Geológico do Estado de Sergipe. Brasília. Convênio CPRM-CODISE, 156 p. 1998.

SANTOS, C. E. O.; PEIXOTO, J. S.; ALVES, J. P. H. Geoquímica das águas do reservatório Poção da Ribeira, Agreste Central de Sergipe. **Scientia Plena**, v. 13, n. 10, p. 1-10, 2017.

SEMARH – SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS HÍDRICOS DE SERGIPE. **As bacias hidrográficas em Sergipe**. Aracaju: SEMARH, 2017. Available from:

<[http://sirhse.semarh.se.gov.br/sirhse/index.php/macroplanejamento/bacias\\_hidrograficas/hidrograficas](http://sirhse.semarh.se.gov.br/sirhse/index.php/macroplanejamento/bacias_hidrograficas/hidrograficas)>. Access on: 10 nov. 2019. SERGIPE, Secretaria de Estado do Planejamento e da Ciência e Tecnologia – SEPLANTEC; Superintendência de Estado e Pesquisa – SUPES. **Informes municipais**. Aracaju, 75 p. 2000.

SERGIPE. Secretaria de Estado do Planejamento e da Ciência e Tecnologia – SEPLANTEC. Superintendência de Recursos Hídricos – SRH. **Gestão participativa das águas de Sergipe**. Aracaju, 72 p. 2002.

SENA, I. M. N. **Qualidade da água do reservatório Macela – Itabaiana – Sergipe: variações de curto e longo prazo**. 2017. 86 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.

SHARIF, M. U.; DAVIS, R.K.; STEELE, K. F.; KIM, B.; KRESSE, T. M.; FAZIO, J. A. Inverse geochemical modeling of groundwater evolution with emphasis on arsenic in the Mississippi River Valley alluvial aquifer, Arkansas (USA). **Journal of Hydrology**, v. 350, n.1-2, p. 41-55, 2007.

SILVA, M. G. **Caracterização da qualidade da água na barragem do perímetro irrigado Jacarecica I, Itabaiana –Sergipe**, 2006. 89 p. Dissertação (Mestrado em Agro ecossistemas) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2006.

SILVA, M. C. **Degradação ambiental e áreas suscetíveis á desertificação antrópica no município sergipano de Nossa Senhora da Glória**, 2016, 133 p. Dissertação (Mestrado em Geografia). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016.

SZIKSZAY, M. **Geoquímica das águas**. Boletim IG-USP, série didática, São Paulo, n.5, 168 p. 1993.

TALABI, A. O.; AFONLAGBOYE, O. L.; TIJANI, M. N.; ALADEJANA, J. A.; OGUNDANA, A. K. Hydrogeochemical assessment of surface water in the Central Parto f Ekiti-State, Southwestern Nigeria. **American Journal of Water Resources**, v. 1, n. 4, p. 56-65, 2013.

TSERING, T.; WAHED, M. S. M.A.; IFTEKHAR, S.; SILLANPÄÄ, M. Major ion chemistry of the Teesta River in Sikkim Himalaya, India: Chemical weathering and assessment of water quality. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 24, p. 612-625, Ago. 2019.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M. de; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. (Orgs.). São Paulo: Oficina de Textos, 568 p. 2000.

WANG, L.; DONG, Y.; XU, Z.; QIA, X. Hydrochemical and isotopic characteristics of groundwater in the northeastern Tennger Desert, northern China. **Journal Hydrogeol**, V.25, p. 2363-2375, 2017.

XAVIER, D. R; BARCELLOS, C; FREITAS, C. M. Eventos climáticos extremos e consequências sobre a saúde: O desastre de 2008 em Santa Catarina segundo diferentes fontes de informações. **Ambiente e Sociedade**, v. 17, n. 4, p. 273-294, 2014.